

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-170440

(43)Date of publication of application : 17.06.2004

(51)Int.Cl.

G03G 21/10  
G03G 9/08  
G03G 9/087  
G03G 9/097

(21)Application number : 2002-332492

(22)Date of filing : 15.11.2002

(71)Applicant : RICOH CO LTD

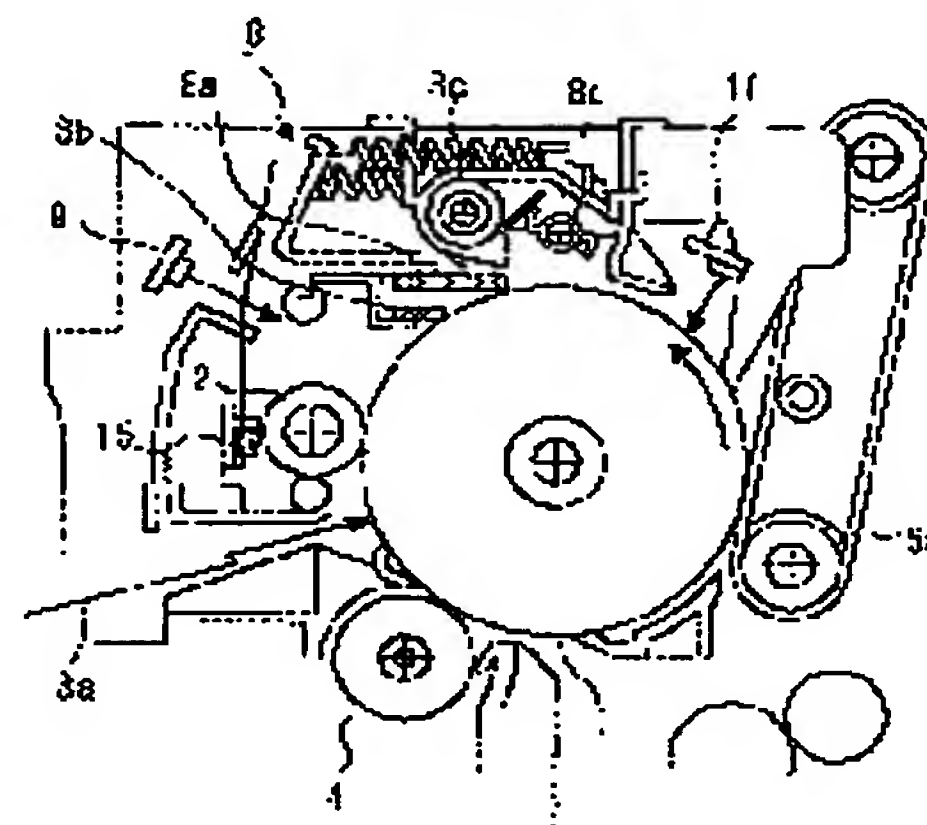
(72)Inventor : KOIKE TOSHIO  
YANAGIDA MASAHIRO  
KUMAGAI NAOHIRO  
SHINTANI TAKASHI  
MURAKAMI EISAKU  
KAWASUMI MASANORI  
SANPEI ATSUSHI  
TOMITA MASAMI

(54) CLEANING METHOD, CLEANING DEVICE, PROCESS CARTRIDGE USING THEM, AND IMAGE FORMING APPARATUS

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a cleaning method by which stain on a latent image carrier is cleaned, and a solid image free of voids and black spots on the image and good in halftone and solid regions are obtained, using a toner excellent in fluidity and not lowering image density even after long-term use.

**SOLUTION:** In the cleaning method in which a toner carried on a photoreceptor 1 is cleaned with a cleaning blade, the toner consists essentially of a binder resin and a colorant, a liberation rate of an additive added to toner matrix particles is 1-20%, the cleaning blade consists of first and second cleaning blades 8a, 8b, and the toner may be either of a toner obtained by melting, kneading and atomizing and a toner obtained by forming and polymerizing liquid droplets in a solvent.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]

In the cleaning approach which cleans the toner supported on latent-image support by the cleaning blade, The rate of isolation of the additive which said toner consists of binding resin and a coloring agent at least, and is added to a toner parent particle is 1 – 20%, Said cleaning blade is cleaned by two of the 1st and 2nd cleaning blades. The cleaning approach characterized by things.

[Claim 2]

In the cleaning approach according to claim 1, Said 2nd cleaning blade has a high degree of hardness, and its contact pressure is larger than said 1st cleaning blade. The cleaning approach characterized by things.

[Claim 3]

In the cleaning approach according to claim 1 or 2, Said 2nd cleaning blade contains an abrasives. The cleaning approach characterized by things.

[Claim 4]

In the cleaning approach according to claim 1 or 2, Said 2nd cleaning blade contains lubricant. The cleaning approach characterized by things.

[Claim 5]

In the cleaning approach according to claim 1 to 4, A toner parent grain carries out melting kneading of binding resin, a coloring agent, and the release agent at least, and is ground by dry type, and the volume mean particle diameter of a toner is in the range of 3–10 micrometers. The cleaning approach characterized by things.

[Claim 6]

In the cleaning approach according to claim 5, Said toner has the ratio (Dv/Dn) of volume mean particle diameter and number mean particle diameter in the range of 1.05–1.50. The cleaning approach characterized by things.

[Claim 7]

In the cleaning approach according to claim 5 or 6, Average circularity has a toner parent particle in the range of 0.90–0.99. The cleaning approach characterized by things.

[Claim 8]

In the cleaning approach according to claim 1 to 4, It is the toner to which it is made to distribute under existence of a resin particle, and the polyaddition reaction of the toner constituent with which a toner parent particle consists of the prepolymer which has the functional group which contains a nitrogen atom at least, polyester, a coloring agent, and a release agent is carried out in a drainage system medium, and the volume mean particle diameter of a toner is in the range of 3–10 micrometers. The cleaning approach characterized by things.

[Claim 9]

In the cleaning approach according to claim 8, Said toner has distribution in the concentration of a nitrogen atom inside a toner front face and a toner, and

nitrogen concentration is highly distributed by the toner front face from the whole toner.

The cleaning approach characterized by things.

[Claim 10]

In the cleaning approach according to claim 8 or 9,

Said toner contains a toner and an additive, and the electric charge control agent of like-pole nature, and the weight ratio of the electric charge control agent to which this electric charge control agent exists in a toner front face, and the electric charge control agent which exists in the whole toner is distributed by 100-1,000.

The cleaning approach characterized by things.

[Claim 11]

In the cleaning approach according to claim 8 to 10,

Said toner has the ratio ( $D_v/D_n$ ) of volume mean particle diameter and number mean particle diameter in the range of 1.00-1.40.

The cleaning approach characterized by things.

[Claim 12]

In the cleaning approach according to claim 8 to 11,

Said toner is a spindle shape-like.

The cleaning approach characterized by things.

[Claim 13]

In the cleaning approach according to claim 8 to 12,

Said toner is a spindle shape-like, the ratios ( $r_2/r_1$ ) of a major axis  $r_1$  and a minor axis  $r_2$  are 0.5-0.8, and the ratio ( $r_3/r_2$ ) of thickness  $r_3$  and a minor axis  $r_2$  is expressed with 0.7-1.0.

The cleaning approach characterized by things.

[Claim 14]

In the cleaning approach according to claim 8 to 13,

Average circularity has a toner parent particle in the range of 0.90-1.00.

The cleaning approach characterized by things.

[Claim 15]

In the cleaning approach according to claim 8 to 14,

Said toner has SF-1 in the range of 100-180 among average circularity, and SF-2 are in the range of 100-190.

The cleaning approach characterized by things.

[Claim 16]

In the cleaning approach according to claim 1 to 15,

The additives with which externally adding of said toner is carried out to a parent particle are a silica and/or a titania.

The cleaning approach characterized by things.

[Claim 17]

In the cleaning equipment which arranges the cleaning member which cleans the toner supported on latent-image support,

Said cleaning equipment cleans the toner on latent-image support by one approach of the publications to claim 1 thru/or 16.

Cleaning equipment characterized by things.

[Claim 18]

In the process cartridge which is supported by one, including at least latent-image support and a cleaning means to clean the toner supported on latent-image support, and is formed in image formation equipment free [ attachment and detachment on a body ],

As for said process cartridge, cleaning equipment according to claim 17 is arranged.

The process cartridge characterized by things.

[Claim 19]

Latent-image support which forms a latent image,

An electrification means by which it is charged to homogeneity on a latent-image support front face,

The exposure means which is exposed based on image data on the electrified latent-image support front face, and writes in a latent image,

A development means to supply and form a toner into a visible image to the latent image formed in the latent-image support front face,

An imprint means to imprint the visible image of a latent-image support front face on the recording paper,

In image formation equipment equipped with a cleaning means to clean the latent-image support front face after an imprint,

As for said image formation equipment, cleaning equipment arranges cleaning equipment according to claim 17.  
Image formation equipment characterized by things.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]****[Field of the Invention]**

In case this invention creates a record image according to electrostatography processes, such as a copying machine, facsimile, and a printer, it relates to a process cartridge or image formation equipment equipped with the cleaning equipment which applies this cleaning approach, and cleaning equipment about the cleaning approach which cleans the residual toner on the latent-image support in which a visible image is formed, and an affix.

**[0002]****[Description of the Prior Art]**

If inorganic oxides, such as a silica, are conventionally added as an additive, a fluidity will improve, a good electrification property will be acquired, but if the additive which has separated without adhering to a toner exists, it will adhere to the support conveyance member or latent-image support of a developer, and development failures, such as a filming phenomenon, will be caused.

Moreover, though the additive has adhered to the toner front face at homogeneity, an additive's in toner existence condition changes by the passage of time, it is buried into a toner or the rate of the additive which \*\*\*\*s and is isolated from a toner increases gradually.

Thereby, since a fluidity gets worse by the passage of time, the electrification nature of a toner tends to become uneven, and electrification nature falls by the passage of time, and it becomes the cause which toner scattering and a greasing increase. Furthermore, the additive which separated adheres to the support conveyance member and latent-image support of a developer, development failures, such as a filming phenomenon, are caused, and sufficient endurance is not acquired.

**[0003]**

As opposed to such a problem, by the patent reference 1, further, the silica which floated is made intermingled in the toner with which externally adding of the silica was beforehand carried out to the toner front face, and the developer for electrophotography which prevents a fluid fall is indicated. Moreover, by the patent reference 2, the developer for electrophotography which prevents a fall fluid by specifying the rate of the amount which laid under the front face of a parent particle the constant rate of the silica which is an additive with the toner which contains a silica as an additive, the amount adhering to a front face, and the amount which is floating is indicated. Moreover, by the patent reference 3, the developer for electrostatic-charge images which enables development of low voltage contrast by making the constant rate of non-subtlety particles, such as titanium oxide, adhere on a toner particle front face strongly is indicated.

However, there is a trouble that do not pass in the condition of floating only by having added the silica, without performing mixing sufficient in the developer for electrophotography of the patent reference 1, and it is difficult to make the silica of the letter of suspension adhere to homogeneity into a toner, and uniform electrification is not acquired, and the silica of these letters of suspension becomes causes, such as development failures, such as a filming phenomenon. moreover — the developer for electrophotography of the patent reference 2 — a silica — there is a trouble that the image quality stabilized when the amount of electrifications after additive mixing became high, and it tended to have changed the amount of electrifications in the passage of time, and a color picture was formed since change of toner coating weight is large since the amount of electrifications of a silica is large if independent cannot be acquired. Moreover, the developer for electrostatic-charge images of the patent reference 3 is inadequate as the fluid improvement in a toner, and a cure of a development failure.

**[0004]****[Patent reference 1]**

JP,57-93352,A



[Patent reference 2]

JP,7-92727,A

[Patent reference 3]

JP,9-218529,A

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

Then, let it be a technical problem for the technical problem to be excellent in a fluidity, to make this invention in view of the above-mentioned trouble, to clean the contamination on latent image support using a toner without an image concentration fall, even if it uses it for a long period of time, and to offer the halftone which a white omission and a sunspot do not generate on an image, and the cleaning approach that the good solid image of the solid section can be obtain. Moreover, even if it excels in a fluidity and uses it for a long period of time, it is making into the technical problem to offer the cleaning equipment from which additives, such as a silica which adheres to a latent-image support front face firmly using a toner without an image concentration fall, are removed. Moreover, let it be a technical problem to offer the cleaning approach that generating of poor cleaning can be suppressed by controlling a toner configuration.

[0006]

Furthermore, it is making into the technical problem to offer the process cartridge which the life of a photo conductor extended by having cleaning equipment from which additives, such as a silica adhering to a latent-image support front face, are removed. Moreover, even if it is the case where the diameter toner of a granule by the dry grinding method or the wet polymerization method is used, it is making into the technical problem to offer the image formation equipment which can obtain the high-definition image which a white omission and a sunspot do not generate in the solid section by having cleaning equipment from which additives, such as a silica adhering to a latent-image support front face, are removed.

[0007]

[Means for Solving the Problem]

In order to solve the above-mentioned technical problem, in the cleaning approach which cleans the toner with which invention according to claim 1 is supported on latent-image support by the cleaning blade, the rate of isolation of the additive which said toner consists of binding resin and a coloring agent at least, and is added to a toner parent particle is 1 - 20%, and said cleaning blade is the cleaning approach cleaned by two of the 1st and 2nd cleaning blades.

In the cleaning approach according to claim 1, said 2nd cleaning blade of invention according to claim 2 is the cleaning approach that a degree of hardness is higher than said 1st cleaning blade and that contact pressure is large.

Invention according to claim 3 is set to the cleaning approach according to claim 1 or 2. Said 2nd cleaning blade is the cleaning approach containing an abrasives.

Invention according to claim 4 is set to the cleaning approach according to claim 1 or 2. Said 2nd cleaning blade is the cleaning approach containing lubricant.

[0008]

In the cleaning approach according to claim 1 to 4, a toner parent grain carries out melting kneading of binding resin, a coloring agent, and the release agent at least, invention according to claim 5 is ground by dry type, and the volume mean particle diameter of a toner is the cleaning approach in the range of 3-10 micrometers.

Invention according to claim 6 is the cleaning approach that said toner has the ratio (Dv/Dn) of volume mean particle diameter and number mean particle diameter in the range of 1.05-1.50, in the cleaning approach according to claim 5.

Invention according to claim 7 is the cleaning approach that average circularity has a toner parent particle in the range of 0.90-0.99, in the cleaning approach according to claim 5 or 6.

[0009]

in the cleaning approach according to claim 1 to 4, invention according to claim 8 be a toner to which it be make to distribute under existence of a resin particle, and the polyaddition reaction of the toner constituent with which a toner parent particle consist of the prepolymer which have the functional group which contain a nitrogen atom at least, polyester, a coloring agent, and a release agent be carry out in a drainage system medium, and be the cleaning approach which have the volume mean particle diameter of a toner in 3-10-micrometer range. In the cleaning approach according to claim 8, as for said toner, invention according to claim 9 has distribution in the concentration of a nitrogen atom inside a toner front face and a toner, and its toner front face is the cleaning approach that nitrogen concentration is highly distributed from the whole toner.

As for said toner, invention according to claim 10 contains a toner and an additive, and the electric charge control agent of like-pole nature in the cleaning approach according to claim 8 or 9, and this electric charge

control agent is the cleaning approach that the weight ratio of the electric charge control agent which exists in a toner front face, and the electric charge control agent which exists in the whole toner is distributed by 100–1,000.

Invention according to claim 11 is the cleaning approach that said toner has the ratio ( $D_v/D_n$ ) of volume mean particle diameter and number mean particle diameter in the range of 1.00–1.40, in the cleaning approach according to claim 8 to 10.

Invention according to claim 12 is the cleaning approach that said toner is a spindle shape-like, in the cleaning approach according to claim 8 to 11.

In the cleaning approach according to claim 8 to 12, said toner is a spindle shape-like, the ratios ( $r_2/r_1$ ) of a major axis  $r_1$  and a minor axis  $r_2$  are 0.5–0.8, and invention according to claim 13 is the cleaning approach by which the ratio ( $r_3/r_2$ ) of thickness  $r_3$  and a minor axis  $r_2$  is expressed with 0.7–1.0.

Invention according to claim 14 is the cleaning approach that average circularity has a toner parent particle in the range of 0.90–1.00, in the cleaning approach according to claim 8 to 13.

Invention according to claim 15 is the cleaning approach which said toner has SF-1 in the range of 120–180 among average circularity, and has SF-2 in the range of 120–190 in the cleaning approach according to claim 8 to 14.

Invention according to claim 16 is the cleaning approach that the additives with which externally adding of said toner is carried out to a parent particle are a silica and/or a titania, in the cleaning approach according to claim 1 to 15.

[0010]

In the cleaning equipment which arranges the cleaning member which cleans the toner with which invention according to claim 17 is supported on latent-image support, said cleaning equipment is cleaning equipment which cleans the toner on latent-image support by one approach of the publications to claim 1 thru/or 16.

In the process cartridge which invention according to claim 18 is supported by one, including at least latent-image support and a cleaning means to clean the toner supported on latent-image support, and is formed in image formation equipment free [ attachment and detachment on a body ], said process cartridge is a process cartridge with which cleaning equipment according to claim 17 is arranged.

The latent-image support in which invention according to claim 19 forms a latent image, and an electrification means by which it is charged to homogeneity on a latent-image support front face, The exposure means which is exposed based on image data on the electrified latent-image support front face, and writes in a latent image, A development means to supply and form a toner into a visible image to the latent image formed in the latent-image support front face, In image formation equipment equipped with an imprint means to imprint the visible image of a latent-image support front face on the recording paper, and a cleaning means to clean the latent-image support front face after an imprint said image formation equipment Cleaning equipment is image formation equipment which arranges cleaning equipment according to claim 17.

[0011]

[Embodiment of the Invention]

Below, the gestalt of operation of this invention is explained based on a drawing.

Drawing 1 is the schematic diagram showing the configuration of the perimeter of latent-image support equipped with the cleaning equipment of this invention.

As for the perimeter of the photo conductor 1 which is latent-image support, electrification equipment 2, the aligner 3 which is not illustrated, a developer 4, imprint equipment 6, an anchorage device 7, and cleaning equipment 8 are arranged.

Organic compounds, such as amorphous metals, such as amorphous silicone which has a photoconductivity, and an amorphous selenium, a bis-azo pigment, and a phthalocyanine pigment, can be used for a photo conductor 1. When the after treatment after an environment and use is taken into consideration, it is desirable to use the photo conductor by the organic compound.

Electrification equipment 2 may be any of a corona method, a mechanical control by roller, a brush method, and a blade method, and shows the electrification equipment 2 of a mechanical control by roller here. Electrification equipment 2 is equipped with cleaning-pad 2b contacted in order to clean electrification roller 2a and electrification roller 2a, and the power source which is connected to electrification roller 2a and which is not illustrated. The high voltage is impressed to electrification roller 2a, a predetermined electrical potential difference is impressed between electrification roller 2a and the photo conductors 1 which have curvature, corona discharge is generated between photo conductors 1, and the front face of a photo conductor 1 is charged uniformly.

An aligner 3 changes the picture signal sent from the exteriors, such as data read with the scanner in a reader, and PC which is not illustrated, and forms an electrostatic latent image on a photo conductor 1 based on the



picture signal which was made to scan laser light 3a by the polygon motor, and was read through the mirror.  
[0012]

A developer 4 is equipped with the developer support which supports a developer and is supplied to a photo conductor 1, a toner supply room, etc. It has the developer support of the shape of a cylinder which set a photo conductor 1 and minute spacing and has been arranged, and the developer specification-part material which regulates the amount of developers on developer support. Developer support equips the interior of the bell shape developer support supported pivotable and developer support with this and the magnet roll fixed to the same axle, it adsorbs a developer magnetically, conveys it to the peripheral face of developer support, and has come to be able to do it in it. Developer support is conductivity, it consists of nonmagnetic members and the power source for impressing development bias is connected. Between developer support and a photo conductor 1, an electrical potential difference is impressed from a power source, and electric field are formed in a development field.

Imprint equipment 6 consists of imprint belt 6a, imprint bias roller 6b, and tension roller 6c. Imprint bias roller 6b prepares and constitutes an elastic layer on rodding front faces, such as iron, aluminum, and stainless steel. In order to make imprint bias roller 6b stick the recording paper to a photo conductor 1, a pressure required for a photo conductor 1 side is put on it. Effectiveness is acquired by choosing various heat-resistant ingredients as a base material, for example, imprint belt 6a can consist of seamless polyimide films. It can consider as the configuration which prepares a fluororesin layer in the outside. Moreover, a silicone rubber layer may be prepared on a polyimide film if needed, and a fluororesin layer may be prepared on it. Inside imprint belt 6a, the tension roller for the drive of imprint belt 6a and firm bridging is formed.

The anchorage device 7 is equipped with the fixing roller 71 which has the heater which are heating means, such as a halogen lamp, and the pressurization roller 72 by which a pressure welding is carried out. A fixing roller 71 prepares preferably 100–500 micrometers of elastic layers, such as silicone rubber, in a rodding front face at the thickness of 400 micrometers, it is the purpose which prevents adhesion by the viscosity of a toner further, and the good resin surface of the mold-release characteristic of a fluororesin etc. is formed. A resin surface consists of PFA tubes etc. and the thickness has the desirable thickness of about 10–50 micrometers in consideration of mechanical degradation. the temperature detection means which is not illustrated is formed in the peripheral face of a fixing roller 71, and the heater 74 is controlled to maintain the skin temperature of a fixing roller 71 at about 1 law in the range of about 160–200 degrees C. As for the pressurization roller 72, tetrafluoroethylene-perfluoroalkyl vinyl ether (PFA) and an offset prevention layer like polytetrafluoroethylene (PTFE) are covered by the rodding front face. a fixing roller 71 — the same — a rodding front face — elastic layers, such as silicone rubber, — also preparing — good — it may carry out and a heater 73 may be formed.

[0013]

Here, cleaning equipment 8 is explained to a detail. Cleaning equipment 8 is equipped with 1st cleaning-blade 8a, 2nd cleaning-blade 8b, 8d of toner recovery wings, toner recovery coil 8c, and the toner recovery box that is not illustrated.

1st cleaning-blade 8a removes the toner on the photo conductor 1 which remains after an imprint. Elastic bodies, such as a fluororubber, silicone rubber, and polyurethane rubber, are used for the quality of the material of 1st cleaning-blade 8a. Especially, polyurethane rubber is desirable from abrasion resistance, ozone resistance, and a contamination-resistant viewpoint. The degree of hardness (JIS-A) of 1st cleaning-blade 8a has the desirable range of 65 – 85 degrees. A degree of hardness becomes [ a cleaning blade's deforming cleaning of a toner etc. ] large difficult less than at 65, and if a degree of hardness exceeds 85, a degree of hardness will be high and it will become easy to generate the chip at the tip of a blade. Thickness is 0.8–3.0mm and, as for 1st cleaning-blade 8a, it is desirable that it is in the range whose amount of ejection is 3–15mm. Moreover, as for a contact include angle, it is desirable to become the range of 5 – 25 degrees from the tangent of a contact location. When it is easy to generate the poor cleaning of a toner depended for passing through at less than 5 times and a contact include angle exceeds 25 degrees, blade \*\*\*\* may arise at the time of cleaning. Moreover, as for the amount of interlocking to the photo conductor 1 of 1st cleaning-blade 8a, it is desirable that it is in the range of 0.2–1.5mm. In less than 0.2mm, if the area which a cleaning blade and a photo conductor contact is small, the poor cleaning which a toner passes through arises and 1.5mm is exceeded, frictional force with a photo conductor will become large, and poor cleaning, such as blade \*\*\*\* and BIBIRI, will arise.

As for the contact pressure of 1st cleaning-blade 8a, it is desirable that it is in the range of 10 – 60 gf/cm. In less than 10 gf/cm, cleaning of a less than 2-micrometer toner is difficult contact pressure, and the toner which remains on a photo conductor arises. If 60 gf/cm is exceeded, a cleaning-blade tip will be turned over, or it becomes easy to carry out bounding and cleaning nature falls.

[0014]

Drawing 2 is the schematic diagram showing the structure of the 2nd cleaning blade used for the cleaning

approach which is 1 operation gestalt of this invention.

2nd cleaning-blade 8b is prepared in the downstream from 1st cleaning-blade 8a to the hand of cut of a photo conductor 1, and it mainly removes the affix which adheres on a photo conductor 1, polishing photo conductor 1 front face. However, the additive and electrification product adhering to photo conductor 1 front face are completely unremovable only by 1st cleaning-blade 8a. If surface hardness, contact pressure, and a rubber degree of hardness are enlarged in order to enlarge further the polishing force of 1st cleaning-blade 8a, blade \*\*\*\* and bounding which is vibration of a blade will occur, and poor cleaning will arise. Then, 2nd cleaning-blade 8b is prepared, and in order to remove the additive on the photo conductor 1 which cannot be removed etc., it arranges in the downstream from 1st cleaning-blade 8a.

A photo conductor 1 is polished for cleaning-blade itself, and in order to remove the silica which adhered strongly on a photo conductor 1, the degree of hardness of 2nd cleaning-blade 8b is made higher than 1st cleaning-blade 8a. Although the same thing as the quality of the material of 1st cleaning-blade 8a can be used for the quality of the material of 2nd cleaning-blade 8b, it may be the different quality of the material. Now, the affix of photo conductor 1 front face which was not able to be removed by 1st cleaning-blade 8a is removed. For this reason, a degree of hardness at least has 65 desirable degrees or more.

[0015]

Thickness is 0.8-3.0mm and, as for 2nd cleaning-blade 8b, it is desirable that it is in the range whose amount of ejection is 3-15mm. As for thickness, it is desirable that it is thinner than 1st cleaning-blade 8a. By making it thin, contact pressure can be made high.

Moreover, in order to polish a photo conductor 1 with the toner \*\*\*\*(ed) between a cleaning blade and a photo conductor 1, the contact pressure of 2nd cleaning-blade 8b has desirable 10 - 60 gf/cm. In less than 10 gf/cm, contact pressure of abrasiveness is small and cannot remove affixes, such as a silica which has adhered to the photo conductor 1 firmly. If 60 gf/cm is exceeded, since it is after becoming easy to delete a cleaning-blade tip, and endurance's falling and being cleaned by 1st cleaning-blade 8a, there will be few toners \*\*\*\*(ed) by 2nd cleaning-blade 8b, frictional force will become high too much, and blade \*\*\*\* will occur.

[0016]

Moreover, 2nd cleaning-blade 8b may be a blade which consists of two-layer structure of the blade parent layer eight b1 and the abrasives particle content layer eight b2, as shown in drawing 2. The blade parent layer eight b1 is constituted by the quality of the material of rubber, resin, a metal, etc. Rubber is used preferably and especially polyurethane rubber is desirable in as well as [ the 1st cleaning blade ]. The abrasives particle content layer eight b2 makes the rubber shown above distribute an abrasives particle, and is formed.

As an abrasives particle, oxides, such as carbide, such as calcareous matter, such as silicate, such as nitrides, such as silicon nitride, aluminum silicate, a magnesium silicate, a mica, and a calcium silicate, a calcium carbonate, and gypsum fibrosum, silicon carbide, boron carbide, tantalum carbide, titanium carbide, aluminium carbide, and zirconium carbide, cerium oxide, chromic oxide, titanium oxide, and an aluminum oxide, are mentioned. Also in this, cerium oxide excellent in the polishing force is desirable. 2nd cleaning-blade 8b which has two-layer structure makes the polishing side which the abrasives particle content layer eight b2 forms contact a photo conductor 1, and is installed. 1st cleaning-blade 8a mainly performs the transfer residual toner on a photo conductor 1, and removal of paper powder. As 2nd cleaning-blade 8b shaves off quality of an affix, filming matter, etc. on the photo conductor 1 which uses as a principal component the non-subtlety particle desorbed from the toner in respect of polishing, it removes them. Moreover, a toner, paper powder, etc. which leaked from 1st cleaning-blade 8a are removed to coincidence.

[0017]

Moreover, the lubricant content blade which has the two-layer structure of the blade parent layer eight b1 and the lubricant particle content layer eight b2 can be used for 2nd cleaning-blade 8b. the blade parent layer eight b1 and the abrasive material particle content layer eight b2 — although each thickness can be set as arbitration, it is desirable to make thickness of the lubricant particle content layer eight b2 into 90% or less of the thickness of the whole 2nd cleaning-blade 8b 0.5% or more. Since the lubrication effectiveness is not fully acquired as the thickness of the lubricant particle content layer eight b2 is less than 0.5%, it is not desirable. Moreover, since reinforcement is inferior compared with the blade parent layer eight b1, when the thickness of the lubricant particle content layer eight b2 exceeds 90%, 2nd cleaning-blade 8b becomes easy to lack the lubricant particle content layer eight b2.

By making it distribute in a blade rather than carrying out a coat to a blade front face, a lubricant particle can separate, and cannot fall but a lubricant particle can maintain uniform lubricant spreading over the passage of time. As a lubricant particle, a fatty-acid metal salt, silicone oil, fluororesin, etc. are mentioned, and these can mix and use independent or two kinds or more. Especially silicone oil is used preferably. As for the lubricant particle distributed by lubricant particle content layer 12b, it is desirable that mean particle diameter is 2



micrometers or more 30 micrometers or less. Mean particle diameter of a particle is too fine in less than 2 micrometers, uniform distribution in rubber does not become difficult, or the lubrication effectiveness as a blade for lubrication is not fully acquired. Moreover, if mean particle diameter exceeds 30 micrometers, a crack arises from a lubricant particle part, or slipping of a photo conductor 1 will become good too much, and cleaning nature will get worse.

[0018]

Although the contact methods of the 1st and 2nd cleaning blades 8a and 8b may be any of a counter method and a trailing method, its counter method is desirable. A counter method can acquire the big cleaning force by the comparatively small force. 2nd cleaning-blade 8b may be a trailing method. Drawing 2 is cleaning equipment 8 of this invention, and is the schematic diagram showing the configuration around [ photo conductor ] the image formation equipment equipped with the cleaning equipment 8 which made 2nd cleaning-blade 8b the trailing method. Although some cleaning nature of a residual toner will fall if it is made a trailing method as compared with a counter method, frictional force with a photo conductor 1 declines, and blade \*\*\*\* decreases.

[0019]

moreover, a two component developer [ which changes from a magnetic carrier and a toner to this image formation equipment ], magnetism, or nonmagnetic 1 component developer — any are sufficient, and even if the toner parent particle used here is based on the back dry grinding method by which melting kneading was carried out, you may be any although based on the wet polymerization method in a solvent.

The toner has at least the toner parent particle and additive which are formed by binding resin and the coloring agent. The rate (rate of isolation of a toner) that this additive is separated and isolated from the toner parent particle front face is good to be in 1.0 – 20% of range. As an additive added by the toner parent particle, the particle of carbide, such as nitrides, such as oxides, such as a silica (SiO<sub>2</sub>), a titania (TiO<sub>2</sub>), an alumina (aluminum 2O<sub>3</sub>), and cerium oxide (CeO<sub>2</sub>), silicon nitride (SiN), a nitriding alumina (AlN), and boron nitride (NB), and titanium carbide (TiC), can be used. As an additive, a silica and a titania are desirable and may use these together. As an example of a silica, it is the colloidal silica impalpable powder AEROSIL. As an example of titanias, such as TT600 (product made from Japanese Aerosil), titania CR-EL (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. make) etc. is mentioned.

[0020]

When it does not have the additive of a silica or a titania only with toners, such as binding resin, in order a fluidity is low, and toner supply is not performed smoothly but for the toner concentration of a developer to fall, image concentration may fall, or a toner may serve as development failures, like mixing with the magnetic carrier within a developer is not fully performed, but the amount of electrifications is inadequate, and a greasing arises. Since particle diameter is fine, these silicas or titanias exist in a toner front face, and so to speak, they can raise the fluidity of a toner, and miscibility in an operation like the koro. Moreover, since particle diameter is fine and surface area of a silica is large, it has the high amount of electrifications and the amount of electrifications of the toner itself can be made high by making a silica etc. exist in a toner front face. Therefore, adjustment of the fluidity of a toner and the amount of electrifications can be carried out with the class of a silica or titania, and an addition. However, unless this silica etc. is buried in the interior of a toner and exists in a toner front face, it does not contribute to the fluidity of a toner, and the amount of electrifications. Moreover, when it exists on a toner front face mostly conversely, each other may be opposed and a part of silicas etc. may be isolated from a toner front face. When imprinting the toner on a photo conductor especially, only a toner is imprinted and a silica etc. may remain. Moreover, the toner which separated and floated within the developer may adhere to a photo conductor by the force of electric field. The silica on this photo conductor etc. adheres in a photo conductor strongly by a charge being given by electrification equipment, further, by the cleaning blade of cleaning equipment, the thrust of an imprint roller, etc., it is pushed in a photo conductor, is buried, on the basis of there, binding resin, a release agent, etc. adhere, and grows, and forms a sunspot on a photo conductor. In order that it may be electrically charged with electrification equipment for insulation and a charge may not disappear by exposure of a laser beam etc., either, with image formation equipments, such as a printer of a positive-positive type, this sunspot appears as a sunspot in the white non-image section on an image, in the image formation equipment of a negative-positive type like the copying machine of an analog, serves as a white omission by the solid image, and appears. It is desirable to make rates of isolation, such as a silica in the toner before being mixed with a magnetic carrier, into the fixed range here. If this range is exceeded, the silica which adheres on a photo conductor increases, with cleaning equipment, it will become impossible to be unable to remove and development failures, such as a sunspot, will arise.

[0021]

The amount of Si atom which is each configuration element, and Ti atom is measured with a particle analyzer, and the rate of isolation of a silica or a titania can be easily computed in quest of the ratio to the whole. It is a

particle analyzer (pt1000: YOKOGAWA ELECTRIC CORP. make), and helium microwave induced plasma (helium-MIP) is introduced into a particle, a particle is excited through the process of evaporation and a valence in the plasma, it measures one particle at a time by performing the quality of an element using the emission spectrum accompanying this excitation, and, specifically, the presentation of one particle, particle size, the number, and particle mass are obtained to coincidence. The synchronicity of luminescence of Si atom on the basis of C atom and Ti atom is applied to the following formulas, and it asks for the rate of isolation.

[0022]

<Measuring condition>

\* The number of C detection in one measurement : 500-1500

\* Noise cut level : 1.5 or less

\* Sort time amount : 20digits

\* Gas : O3 0.1%, helium gas

\* Analysis wavelength :

Si atom: 288.160nm

Ti atom: 334.900nm

C atom: 247.860nm

\* Use channel :

Si atom: 1 or 2

Ti atom: 1 or 2

C atom: 3 or 4

[0023]

From these measurement, it asks for the rate of isolation by the following formulas.

Rate =(number of counts of C atom and Si atom which did not emit light to coincidence)/(number of counts of C atom, number-of-counts +C atom [ of Si atom which emitted light to coincidence ], and Si atom that did not emit light to coincidence) xof isolation 100 of Si atom .... Formula (1)

The rate of isolation (number of counts of C atom and Ti atom which did not emit light to coincidence) / (number of counts of C atom, the number-of-counts +C atom of Ti atom which emitted light to coincidence, and Ti atom that did not emit light to coincidence) x100 of Ti atom .... Formula (2)

[0024]

If it is good to be in 0.5 - 20% of range and the rate of isolation exceeds 20%, many silicas to a photo conductor etc. adhere, and the number of the rate [ of isolation ] in the toner of a silica or a titania of radix points, such as a sunspot, increases, and it cannot be removed by two cleaning blades. At less than 0.5%, radix points, such as a silica, have few rates of isolation, and since it is removable with one cleaning blade, if it takes that the film of a photo conductor is polished into consideration, by two cleaning blades, the life of a photo conductor will become short.

In addition, although the whole quantity of a silica or a titania has various approaches, asking by X-ray fluorescence analysis is common. That is, in the toner which added the silica or titania of the specified quantity, a calibration curve is created by fluorescent X-ray spectroscopy, and the silica in a toner or the amount of a titania is calculated by fluorescent X-ray spectroscopy using this calibration curve.

[0025]

Moreover, it is desirable that surface treatment is performed to either a silica or a titania, and hydrophobing is carried out with the organic system silane compound at least. With a hydrophilic property, in order that the electrification nature by the environment may change a lot, fluctuation of the amount of toner electrifications becomes large. For this reason, under highly humid, the force of the amount of electrifications falling and acting by electric field at the time of an imprint declines, and it is easy to remain on a photo conductor. Moreover, under damp, surface electrical resistance becomes large, insulation becomes high, the amount of electrifications becomes large, and repulsion of the additives on the front face of a toner becomes large, and becomes easy to separate.

When using the silica which performed surface treatment with the organic system silane compound, it is desirable that the throughput of an organic system silane compound to a silica is less than [ 30wt% ] to a silica. Moreover, also when using the titania which performed surface preparation with the organic system silane compound, it is desirable that the throughput of an organic system silane compound to a titania is less than [ 35wt% ] to a titania. Although most of silicas and titanias generally exist as a primary particle in this, if, as for the case of a silica, the throughput of an organic system silane compound exceeds 30wt(s)%, and 35wt% is exceeded, in many cases of a titania, the floc which consists of 100 - numbers partly will occur. Such flocs remain without getting loose at the time of mixing of a toner parent and an additive, and may become the cause that sufficient fluidity is no longer acquired. Moreover, electrification becomes uneven and it may become the



cause which toner scattering, a greasing, etc. generate.

[0026]

As an organic silane compound used for surface treatment, specifically A dimethyl dichloro silane, a trimethyl KURORU silane, methyltrichlorosilan, An allyl compound dimethyl dichloro silane, an allyl compound phenyl dichloro silane, a benzyl dimethyl KURORU silane, Bromine methyl dimethyl KURORUSHIRAN, alpha-KURORU ethyl trichlorosilan, p-KURORU ethyl trichlorosilan, KURORUMECHIRU dimethyl KURORUSHIRAN, KURORU methyltrichlorosilan, p-KURORU phenyl trichlorosilan, 3-KURORU propyl trichlorosilan, 3-KURORU propyltrimethoxysilane, Vinyltriethoxysilane, vinyl methoxysilane, a vinyl tris (beta-methoxyethoxy) silane, Gamma-methacryloxypropyltrimethoxysilane, vinyltriacetoxysilane, A divinyl dichloro silane, a dimethyl vinyl KURORU silane, octyl trichlorosilan, Decyltrichlorosilan, nonyl trichlorosilan, trichlorosilan (4-t-propyl phenyl), Trichlorosilan, a dipentyl dichloro silane, (4-t-buthylphenyl) A dihexyl dichloro silane, a dioctyl dichloro silane, a dinonyl dichloro silane, A JIDESHIRU dichloro silane, a didodecyl dichloro silane, a JIHEKISADE sill dichloro silane, An octyl dichloro silane, a dioctyl dichloro silane, (4-t-buthylphenyl) A JIDESE nil dichloro silane, a JINONE nil dichloro silane, a G 2-ethylhexyl dichloro silane, G 3, 3-dimethyl pentyl dichloro silane, a trihexyl KURORU silane, A trioctyl KURORU silane, a tridecyl KURORU silane, a dioctyl methyl KURORU silane, An octyl dimethyl KURORU silane, a diethyl (4-t-propyl phenyl) KURORU silane, Isobutyl trimethoxysilane, methyl trimetoxysilane, octyl trimethoxysilane, A trimethoxy (3, 3, and 3-trifluoro propyl) silane, hexamethyldisilazane, hexa ethyl disilazane, diethyl tetra-chill disilazane, hexa phenyl disilazane, hexa tolyl disilazane, etc. are mentioned. In addition, various polysiloxanes, an organic system titanium compound, and an organic system aluminium compound are also usable.

as the silica by which surface treatment was carried out — a concrete target — HDK H 2000 and HDK H 2000/4 and HDK H 2050 — there are EP, HVK21 (above Hoechst A.G. make), and R972, R974, RX200, RY200, R202, R805, R812 (above product made from Japanese Aerosil) and TS720 (Cabot Corp. make).

[0027]

Moreover, as a titania by which surface preparation was carried out, the crystalline thing and the crystalline thing of non-crystallinity of an anatase mold or a rutile mold can be used, and, specifically, there are MT150AI, MT150AFM (above TAYCA CORP. make), STT-30A, STT-30 A-FS (Titan Kogyo K.K. make), etc. as T-805 (product made from Japanese Aerosil), or a rutile mold.

As for a silica, it is desirable that the point of fluid grant to the first [ an average of ] particle diameter is 0.03 micrometers or less. If the first [ an average of ] particle diameter is larger than 0.03 micrometers, toner electrification will become uneven according to a fluid defect, and it will become easy to generate toner scattering and a greasing. Moreover, as for a titania, it is desirable that the first [ an average of ] particle diameter is 0.2 micrometers or less. It becomes uneven toner charging the first [ an average of ] particle diameter used together and used according to a fluid defect like [ although a certain amount of fluidity is acquired by the silica 0.03 micrometers or less, when a titania with the first / an average of / larger particle diameter than 0.2 micrometers is still used ] the case where a silica with the first [ an average of ] large particle diameter is used, and it becomes easy to generate toner scattering and a greasing.

[0028]

And as for the ratio of the addition of a silica and a titania, it is desirable that it is 10:1 – 1:10. There is an inclination for the amount of electrifications to rise by long-term use when there are few additions of the amount of titanias than 1/11 of the additions of a silica, and thereby, the fall of image concentration, and in using with a magnetic carrier as a binary system toner, it becomes easy to generate carrier adhesion on an image. Moreover, when there are few additions of a silica than 1/11 of the additions of a titania, a satisfactory fluidity is not necessarily acquired, and since the amount fall of electrifications at the time of a path is large even when the amount of initial electrifications is high, it becomes easy to generate toner scattering. The total amount of the addition of a silica and a titania is 0.2 – 3.0wt% to a toner parent particle. A satisfactory fluidity will be hard to be acquired if there are few total amounts of an addition than 0.2wt(s)%. 3. If 0wt% is exceeded, an additive will tend to be isolated from a toner. In using with a magnetic carrier as a binary system toner especially, the titania which separated tends to pollute a carrier front face, own electrification grant ability of a carrier is reduced, and it is not desirable, and this titania that separated tends to fly on a photo conductor front face at the time of development, and tends to cause poor cleaning. Furthermore, if many titanias contain when using as a color toner, it can smell to the projection image of OHP, \*\* will arise, and a clear image will not be obtained.

[0029]

Here, the toners used are melting and a dry type toner which kneads and is ground in air about binding resin, a coloring agent, and a release agent at least.

Hereafter, the concrete ingredient and the manufacture approach of a toner of this invention are explained. As binding resin, vinyl resin, polyester resin, or polyol resin is used preferably, for example. As vinyl resin, styrene,

such as polystyrene, Pori P-chloro styrene, and polyvinyl toluene, and the single polymer:styrene-p-chloro styrene copolymer of the substitution product, A styrene-propylene copolymer, a styrene-vinyltoluene copolymer, A styrene-vinyl naphthalene copolymer, a styrene-methyl-acrylate copolymer, A styrene-ethyl-acrylate copolymer, a styrene-butyl acrylate copolymer, A styrene-acrylic-acid octyl copolymer, a styrene-methyl-methacrylate copolymer, A styrene-ethyl methacrylate copolymer, a styrene-methacrylic-acid butyl copolymer, A styrene-alpha-chloro methyl-methacrylate copolymer, a styrene acrylonitrile copolymer, A styrene-vinyl methyl ether copolymer, a styrene-vinyl ethyl ether copolymer, A styrene-vinyl methyl ketone copolymer, a styrene-butadiene copolymer, A styrene-isoprene copolymer, a styrene-acrylonitrile-indene copolymer, Styrene system copolymers, such as a styrene-maleic-acid copolymer and a styrene-maleate copolymer: There are polymethylmethacrylate, poly butyl methacrylate, a polyvinyl chloride, polyvinyl acetate, etc.

[0030]

It may consist of a dibasic-acid salt as indicated to be divalent alcohol as shown in the following A groups as polyester resin to B group, and the alcohol or the carboxylic acid of 8 or more \*\*s as further shown in C group may be added as the third component.

As an A group, specifically Ethylene glycol, triethylene glycol, 1, 2-propylene glycol, 1, 3-propylene glycol, 1,4-butanediol, Neopentyl glycol, 1, 4-butene diol, 1, a 4-bis(hydroxymethyl) cyclohexane, Bisphenol A, hydrogenation bisphenol A, polyoxyethylene-ized bisphenol A, Polyoxypropylene (2 2) -2, a 2'-bis(4-hydroxyphenyl) propane, Polyoxypropylene (3 3) -2, a 2-bis(4-hydroxyphenyl) propane, A polyoxyethylene (2 0) -2, a 2-bis(4-hydroxyphenyl) propane, polyoxypropylene (2 0) -2, a 2'-bis(4-hydroxyphenyl) propane, etc. are mentioned. Specifically, the ester of a maleic acid, boletic acid, a mesa KONIN acid, a citraconic acid, an itaconic acid, glutaconic acid, a FUTARU acid, isophthalic acid, terephthalic acid, cyclohexane dicarboxylic acid, a succinic acid, an adipic acid, sebacic acid, a malonic acid, the Reno Laing acids, these acid anhydrides, or lower alcohol etc. is mentioned as a B group.

As a C group, the carboxylic acid more than trivalent [ of the alcohol more than trivalent / of a glycerol, trimethylol propane pentaerythritol, etc. / trimellitic acid, pyromellitic acid, etc. ] etc. mentions, and, specifically, it is \*\*\*\*.

Moreover, there is a thing which comes to react as polyol resin in an epoxy resin, the alkylene oxide addition product of dihydric phenol or the glycidyl ether and epoxy group, and the compound which has active hydrogen which reacts in [ one ] a molecule, and an epoxy resin and the compound which has active hydrogen which reacts in [ two or more ] a molecule.

In addition, resin, such as an epoxy resin, polyamide resin, urethane resin, phenol resin, butyral resin, rosin, denaturation rosin, and terpene resin, can also be mixed and used if needed.

[0031]

Moreover, a well-known coloring agent can be used as a coloring agent in a toner. As an example of a yellow coloring agent, it is C.I.Pigment. Yellow 1 (Symuler Fast Yellow GH, Dainippon Ink make), C. I.Pigment Yellow 3 (Symuler Fast Yellow 10GH, Dainippon Ink make), C. — I.Pigment Yellow12 (Symuler Fast Yellow GF and the Dainippon Ink make —) Yellow 152, the Arimoto chemistry company make, the pigment yellow GRT, San-yo coloring matter company make, SUMIKA print yellow ST-O, the Sumitomo Chemical Co., Ltd. make, benzidine yellow 1316, the Noma chemistry company make, Made in [ Toyo Ink ] the Seika fast yellow 2300, great Nissei-ized company make, and RIO Nor Rui Heroux GRT, C. I.Pigment Yellow 13 (Symuler Fast Yellow GRF, Dainippon Ink make), C. I.Pigment Yellow 14 (Symuler Fast Yellow 5GR, Dainippon Ink make), C. I.Pigment Yellow 17 (made in [ Toyo Ink ] Symuler Fast Yellow 8GR, the Dainippon Ink make, and RIO Nor Rui Heroux FGNT) etc. is mentioned.

As an example of a Magenta coloring agent, it is C.I.Pigment. Red 5 (Symuler Fast Carmine FB, Dainippon Ink make), C. I.Pigment Red 18 (Sanyo Toluidine Maroon Medium, San-yo coloring matter company make), C. I.Pigment Red, 21 (Sanyo Fast Red GR, San-yo coloring matter company make), C. I.Pigment Red 22 (Symuler Fast Brill ScarletBG, Dainippon Ink make), C. I.Pigment Red 57 (Symuler Brill Carmine LB, Dainippon Ink make), C. I.Pigment Red81 (Symulex Rhodamine Y Toner F, Dainippon Ink make), C. I.Pigment Red 112 (Symuler Fast Red FGR, Dainippon Ink make), C. I.PigmentRed 114 (Symuler Fast CarmineBS, Dainippon Ink make), C. I.Pigment Red 122 (Fastogen Super Magenta REO2, Dainippon Ink make) etc. is mentioned.

as the example of a cyanogen coloring agent — C.I.Pigment 15 (Fastogen Blue GS and the Dainippon Ink make —) Blue ChromofineSR, great Nissei-ized company make, C.I.Pigment Blue 16 (Sumitome Cyanine Blue LG, Sumitomo Chemical Co., Ltd. make), C. — I.Pigment 15:3 (Cyanine Blue GKG and the product made from Japanese BIGUMENTO —) Blue The RIONORU blue FG7351, the Toyo Ink make, C.I.Pigment Green 7 (Phthalogcyanine Green Tokyo Printing Ink Mfg. Co., Ltd. make), C. I.Pigment Green 36 (CyanineGreen ZYL, Toyo Ink make) etc. is mentioned.



As an example of a black coloring agent, carbon black, spirit black, ANIWAN black (C. I. Pigment Black 1), etc. are mentioned.

As an amount of a coloring agent, 0.1 – 15 weight section is desirable to the binding resin 100 weight section, and 0.15 – 9 weight section is especially desirable. In the toner for electrophotography of this invention, other ingredients, such as an electrification control agent and a release agent, can be added if needed.

[0032]

Moreover, a toner parent can be made to be able to blend and carry out internal [ of the electric charge control agent ] to a toner, or it mixes with a toner parent, externally adding can be carried out, and it can use. It is possible for the optimal loading dose control according to a development system to have been attained, especially for the balance of particle size distribution and a loading dose to have been further stabilized in this invention by the electric charge control agent. As an amount of an electric charge control agent, the 0.1 – 1.0 weight section is desirable to the binding resin 100 weight section, and 0.2 – 7 weight section is especially desirable.

independent [ in Nigrosine and quarternary ammonium salt, an imidazole metal complex, or salts ] as what controls a toner to forward electric charge nature — or two or more kinds can be combined and it can use. Moreover, a salicylic-acid metal complex, salts, organic boron salts, a calyx allene system compound, etc. are used as what controls a toner to negative electric charge nature.

[0033]

Moreover, it is desirable to also make the following waxes contain in a toner from the point which raises the mold-release characteristic of the toner from the fixing member at the time of fixing, and raises fixable [ of a toner ]. Paraffin wax and its derivative, a montan wax and its derivative, a micro crystallin wax and its derivative, the Fischer Tropsch wax and its derivative, a polyolefine wax and its derivative, carnauba wax, its derivative, etc. are mentioned, and, specifically, oxide, a block copolymerization object with a vinyl system monomer, and a graft denaturation object are included in a derivative. These are chosen by binding resin and the quality of fixing roller facing. As for the melting point of these release agents, it is desirable that it is 65–90 degrees C. In being lower than this range, it becomes easy to generate the blocking at the time of preservation of a toner, and in being higher than this range, it becomes easy to generate offset in the field where fixing roller temperature is low. Furthermore, alcohol, a fatty acid, an acid amide, ester, a ketone, hardening castor oil and its derivative, a vegetable system wax, an animal system wax, a mineral system wax, a PETORO lactam, etc. can be used.

[0034]

Moreover, a toner can also be made to contain the further aforementioned silica and other additives other than a titania. As such an additive, for example MgO, CuO, ZnO, SnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO, CaO, K<sub>2</sub>O (TiO<sub>2</sub>), aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 2SiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, BaSO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub> and MoS<sub>2</sub>, carbon black, polymer impalpable powder, such as non-subtlety powder, such as graphite, graphite, etc. fluoride, polystyrene, a polycarbonate, polymethylmethacrylate, and polyvinylidene fluoride, etc. mentions — having — these one sort or two sorts or more — as it is — or surface treatment can be carried out and it can use.

[0035]

As an example of an approach which manufactures the toner parent particle of this invention First, after fully mixing a pigment or a color, a release agent, other electric charge control agents, etc. as binding resin and a coloring agent with the mixer like a Henschel mixer, 2 rolls of a batch type, the biaxial extruder of a Banbury mixer or continuous system, For example, a KTK mold [ by Kobe Steel, Ltd. ] biaxial extruder, a TEM mold [ by Toshiba Machine Co., Ltd. ] biaxial extruder, The biaxial extruder made from KCK, a PCM mold [ by Ikegai Corp. ] biaxial extruder, and a KEX mold [ by Kurimoto, Ltd. ] biaxial extruder, A component is well kneaded using heat kneading machines, such as 1 shaft kneading machine of continuous system, for example, the KO kneader made from BUSSU etc. Coarse grinding is carried out after cooling using a hammer mill etc., and it pulverizes with the pulverizer and mechanical grinder using a jet stream further, it classifies in a predetermined grain size with the classifier using a revolution air current, or the classifier using the Coanda effect, and considers as a toner parent particle. Subsequently, a toner parent particle and an additive are enough mixed with the mixer like a Henschel mixer, the screen of 250 or more meshes is passed if needed, a big and rough grain is carried out, floc is removed, and a toner is manufactured.

[0036]

The rate of isolation of Si atom of a toner or Ti atom is performed by adjusting the configuration of an impeller, a rotational frequency, mixing time, etc. at the time of churning of a toner parent particle and an additive. Although a Henschel mixer (made in Mitsui Miike), a mechano fusion system (the Hosokawa micron company make), a mechano mill (Okada elaborate company make), etc. can specifically be mentioned, using a high-speed mixer as churning equipment, it is not limited to these. When there are many aggregates and the big and rough particle is contained in the additive at the time of mixing, and when there are many amounts of additives which are \*\*\*\*

(ing), by using the screen of an opening hundreds of micrometers or less after mixing, or performing a classification, the big and rough particle of an aggregate or an additive can be removed, and the rate of isolation of Si atom or Ti atom can be adjusted.

[0037]

As for the particle size of a toner, it is desirable that it is in the range of 3–10 micrometers with volume mean particle diameter. In the case of the diameter of a granule, even if it adds an additive, it becomes the cause of a greasing at the time of development, or a fluidity is worsened, and supply of a toner and cleaning nature are prevented from this to it. Moreover, in order to obtain fixed development nature, the amount of an additive increases, curvature becomes large, an additive further becomes easy to separate, and the rate of isolation of an additive exceeds 20% more often. In the case of the diameter of a large drop, Chile in an image, aggravation of definition, etc. pose a problem from this. Moreover, since a fluidity will become good if it becomes a diameter of a large drop and the addition of an additive decreases, generating of a sunspot decreases.

[0038]

As for the ratio ( $D_v/D_n$ ) of the number mean particle diameter of a toner, and volume mean particle diameter, it is desirable that it is 1.05–1.50. This is especially important when using for the developer which forms a toner thin layer on a toner conveyance member by using this toner as an one component system toner. In a developer, in order to give uniform electrification to a toner, it is necessary to make thin thickness of the toner of a toner conveyance member front face as much as possible. Here, particle-size selection takes place to the toner with which it is supplied to a toner conveyance member when  $D_v/D_n$  is bigger than 1.50, and the particle diameter of the toner which appears in a conveyance member compared with the toner supplied to the development hopper becomes small sharply. Since it is consumed more from the toner of the diameter of a granule as development is furthermore repeated, the particle size of the toner which appears to up to a conveyance member into Popper gradually tends to rise. Therefore, it passes with the first stage, in the time, the electrification nature of a toner differs, a greasing, BOSOTSUKI, etc. come to occur on an image after a continuation copy, and in being especially a color toner, fluctuation of a color tone tends to take place.

When volume mean particle diameter / number mean particle diameter is smaller than 1.05, it becomes manufacture top difficulty. Even when it classifies with a classifier, it is difficult to choose and classify the toner of a fixed particle size completely. Moreover, since the cost of production will become large if a classification is performed severely, it is not practical at 1.05 or less.

The particle size of a toner was made equivalent to the particle size of the toner to measure using a Coulter counter multi-sizer (coal tar company make), and the aperture whose magnitude of the hole for measurement is 50,100 micrometers was chosen and used for it, and it performed it by measuring the average of the particle size of 50,000 particles.

[0039]

Moreover, the average circularity of a toner is good to become the range of 0.90–0.99. The toner manufactured by dry grinding carries out conglomeration processing thermally or mechanically. Thermally, conglomeration processing can be performed by spraying a toner parent particle on an atomizer etc. with a heat style. Moreover, conglomeration processing can be carried out by supplying and stirring with mixed media, such as glass with light specific gravity, to mixers, such as a ball mill, mechanically. However, in thermal conglomeration processing, since it condenses and fines are generated in a toner parent particle with a large particle size, or mechanical conglomeration processing, a classification process for the second time is needed.

When the average circularity of a toner is as low as less than 0.90, the image of high definition without the satisfied imprint nature or Chile is hard to be obtained. If average circularity exceeds 0.99, the amount which much time amount is needed for conglomeration processing, and is discarded by the classification increases, and productivity becomes low and is not practical.

The circularity of a toner is the value which detected the particle optically and  $\pi$ (ed) by the boundary length of a considerable circle with an equal projected area. 0.1–0.5mL is specifically added for a surfactant as a dispersant using a flow type particle image analysis apparatus (FPIA-2100: TOA Medical Electronics Co., Ltd. make) into the water 100 from which the impure solid was beforehand removed in the container – 150mL, and about 0.1–9.5g is further added for measurement documentation. An ultrasonic distribution machine performs distributed processing for the suspension which distributed data for about 1 – 3 minutes, dispersion-liquid concentration is set to 3,000–10,000 piece [/micro ] L, and the configuration of a toner and distribution are measured.

[0040]

In addition, when using a toner as a two component developer, the magnetic material used for a carrier is a ferrite containing divalent metals, such as iron, magnetite, and Mn, Zn, Cu, and its volume mean particle diameter of 20–100 micrometers is desirable. If it is easy to produce carrier adhesion in a photo conductor 1 at the time



of development and mean particle diameter exceeds 100 micrometers in less than 20 micrometers, miscibility with a toner will be low, the amount of electrifications of a toner will be inadequate, and it will be easy to produce poor electrification at the time of continuous duty. Although Cu ferrite of saturation magnetization containing Zn is highly desirable as a magnetic material, in accordance with the process of image formation equipment, it can choose suitably. Especially as resin which covers a magnetic carrier, although not limited, there are silicone resin, styrene-acrylic resin, fluorine-containing resin, olefine resin, etc., for example. After having dissolved coating resin into the solvent, carrying out a spray into the fluid bed, and coating on a core and making a resin particle adhere to a nuclear particle electrostatic, thermofusion of the manufacture approach may be carried out, and it may be covered. The thickness of the resin covered has 0.05-10-micrometer preferably good 0.3-4 micrometers.

[0041]

Moreover, the toner of this invention distributes the toner constituent with which a toner parent particle consists of the prepolymer which has the functional group which contains a nitrogen atom at least, polyester, a coloring agent, and a release agent under existence of a resin particle in a drainage system medium, and may carry out a polyaddition reaction. A toner uses as a principal component a coloring agent and the polyester which contains N (nitrogen) atom at least, is a toner which comes to carry out externally adding of the silica particle at least, and uses a toner with a toner front face harder than the interior of a toner for the toner parent particle which comes to contain an electric charge control agent.

[0042]

Below, binding resin and the manufacture approach are explained as a component of the toner used for the image formation equipment of this invention. The ingredient mentioned above can be used for other components.

Polyester is obtained by the polycondensation reaction of a polyhydric-alcohol compound and a multiple-valued carboxylic-acid compound. As a polyhydric-alcohol compound (PO), dihydric alcohol (DIO) and the polyhydric alcohol more than trivalent (TO) are mentioned, and mixture with (TO) or (DIO), independence (DIO), and little is desirable. as dihydric alcohol (DIO) — alkylene glycol (ethylene glycol —) 1, 2-propylene glycol, 1, 3-propylene glycol, 1,4-butanediol, ; alkylene ether glycols (a diethylene glycol —), such as 1,6-hexanediol Triethylene glycol, dipropylene glycol, a polyethylene glycol, ; alicyclic diols (1 and 4-cyclohexane dimethanol —), such as a polypropylene glycol and a polytetramethylene ether glycol ; bisphenols (bisphenol A —), such as hydrogenation bisphenol A the alkylene oxide (ethyleneoxide —) of the; above-mentioned alicyclic diol, such as Bisphenol F and Bisphenol S Addition products, such as propylene oxide and butylene oxide; the alkylene oxide (ethyleneoxide, propylene oxide, butylene oxide, etc.) addition product of the above-mentioned bisphenols etc. is mentioned. A thing desirable [ among these ] is the alkylene oxide addition product of the alkylene glycol of carbon numbers 2-12, and bisphenols, and especially a desirable thing is concomitant use with the alkylene oxide addition product of bisphenols, and this and the alkylene glycol of carbon numbers 2-12. As polyhydric alcohol more than trivalent (TO), the alkylene oxide addition product of the polyphenol more than phenols (tris phenol PA, phenol novolak, cresol novolak, etc.); above-mentioned trivalent [ more than 3 - 8 \*\* or multiple-valued fatty alcohol (glycerol, trimethylolethane, trimethylol propane, pentaerythritol, sorbitol, etc.); trivalent / beyond it ] etc. is mentioned.

[0043]

As a multiple-valued carboxylic acid (PC), a divalent carboxylic acid (DIC) and the multiple-valued carboxylic acid more than trivalent (TC) are mentioned, and mixture with (TC) and (DIC), independence (DIC), and little is desirable. As a divalent carboxylic acid (DIC), alkylene dicarboxylic acid (succinic-acid, adipic-acid, sebacic acid, etc.); ARUKENI range carboxylic-acids (maleic-acid, boletic acid, etc.); aromatic series dicarboxylic acid (a phthalic acid, isophthalic acid, a terephthalic acid, naphthalene dicarboxylic acid, etc.) etc. is mentioned. Things desirable [ among these ] are the ARUKENI range carboxylic acid of carbon numbers 4-20, and aromatic series dicarboxylic acid of carbon numbers 8-20. As a multiple-valued carboxylic acid more than trivalent (TC), the aromatic series multiple-valued carboxylic acids (trimellitic acid, pyromellitic acid, etc.) of carbon numbers 9-20 etc. are mentioned. In addition, you may make it react with polyhydric alcohol (PO), using the above-mentioned acid anhydride or the low-grade alkyl ester of a thing (methyl ester, ethyl ester, isopropyl ester, etc.) as a multiple-valued carboxylic acid (PC).

[0044]

the ratio of polyhydric alcohol (PO) and a multiple-valued carboxylic acid (PC) — as equivalent ratio  $[OH]/[COOH]$  of a hydroxyl group  $[OH]$  and a carboxyl group  $[COOH]$  — usually —  $2 / 1 - 1/1$  — desirable —  $1.5 / 1 - 1/1$  — it is  $1.3 / 1 - 1.02/1$  still more preferably.

The polycondensation reaction of polyhydric alcohol (PO) and a multiple-valued carboxylic acid (PC) distills off the water generated while heating tetrabutoxy titanate, Djibouti rutin oxide, etc. at 150-280 degrees C under existence of a well-known esterification catalyst and considering them as reduced pressure as occasion

demands, and obtains the polyester which has a hydroxyl group. the hydroxyl value of polyester is five or more — desirable — the acid number of polyester — usually — 1-30 — it is 5-20 preferably. It is easy to become negative triboelectric charging by giving the acid number, and further, at the time of fixing to the recording paper, the compatibility of the recording paper and a toner is good and low-temperature fixable one improves. However, when the acid number exceeds 30, there is an aggravation inclination to the stability of electrification, especially an environmental variation.

[0045]

In polyester, the polyester of urea denaturation contains preferably at everything but the native polyester obtained at the above-mentioned polycondensation reaction. The polyester of urea denaturation makes the carboxyl group, hydroxyl group, etc. and multiple-valued isocyanate compound (PIC) of an end of polyester which are obtained at the above-mentioned polycondensation reaction react, obtains the polyester prepolymer (A) which has an isocyanate radical, and a chain is elongated by the polyaddition reaction of this and amines and it is obtained. The prepolymer which has a functional group containing a nitrogen atom by this can be obtained. As a multiple-valued isocyanate compound (PIC) aliphatic series multiple-valued isocyanate (tetramethylene diisocyanate and hexamethylene diisocyanate —); alicyclic poly isocyanates (isophorone diisocyanate —), such as 2 and 6-JIISOSHIANATOMECHIRUKAPUROETO; aromatic series diisocyanate (tolylene diisocyanate —), such as cyclo hexylmethane diisocyanate; aroma aliphatic series diisocyanate [, such as diphenylmethane diisocyanate, ] (alpha, alpha, alpha', alpha'-tetramethyl xylylene diisocyanate, etc.); — isocyanurate; — said poly isocyanate — a phenol derivative — Thing; blocked by the oxime, the caprolactam, etc. and these two or more sorts of concomitant use are mentioned.

[0046]

as equivalent ratio  $[NCO]/[OH]$  of the hydroxyl group  $[OH]$  of the polyester with which the ratio of a multiple-valued isocyanate compound (PIC) has an isocyanate radical  $[NCO]$  and a hydroxyl group — usually —  $5 / 1 - 1/1$  — desirable —  $4 / 1 - 1.2/1$  — it is  $2.5 / 1 - 1.5/1$  still more preferably. If  $[NCO]/[OH]$  exceeds 5, low-temperature fixable one will get worse. When the mole ratio of  $[NCO]$  uses urea denaturation polyester less than by one, the urea content in the ester becomes low, and hot-proof offset nature gets worse. the content of the multiple-valued isocyanate compound (PIC) constituent in the polyester prepolymer (A) which has an isocyanate radical — usually — 0.5 – 40wt% — desirable — 1 – 30wt% — it is 2 – 20wt% still more preferably. 0. Less than [ 5wt% ], while hot-proof offset nature gets worse, it becomes disadvantageous in respect of coexistence heat-resistant shelf life and low-temperature fixable. Moreover, if 40wt% is exceeded, low-temperature fixable one will get worse.

The number of an average of 1.5-3 isocyanate radicals contained in per molecule in the polyester prepolymer (A) which has an isocyanate radical is usually [ one or more ] an average of 1.8-2.5 still more preferably preferably. Less than in one per molecule, the molecular weight of urea denaturation polyester becomes low, and hot-proof offset nature gets worse.

[0047]

Next, as a polyester prepolymer (A) and amines (B) made to react, what blocked a divalent amine compound (B1), the multiple-valued amine compound more than trivalent (B-2), amino alcohol (B3), an amino mercaptan (B4), amino acid (B5), and the amino group of B1 – B5 (B6) is mentioned.

As a divalent amine compound (B1), aromatic series diamine (phenylenediamine, diethyl toluene diamine, 4, and 4'-diamino diphenylmethane etc.); alicyclic diamine (4, 4'-diamino -3, 3'-dimethyl dicyclohexyl methane, diamine cyclohexane, isophorone diamine, etc.);, aliphatic series diamines (ethylenediamine, a tetramethylenediamine, hexamethylenediamine, etc.), etc. are mentioned. Diethylenetriamine, triethylenetetramine, etc. are mentioned as a multiple-valued amine compound more than trivalent (B-2). Ethanolamine, hydroxy ethylaniline, etc. are mentioned as amino alcohol (B3). An aminoethyl mercaptan, an aminopropyl mercaptan, etc. are mentioned as an amino mercaptan (B4). Aminopropionic acid, aminocaproic acid, etc. are mentioned as amino acid (B5). As what blocked the amino group of B1 – B5 (B6), a ketimine compound, an oxazolidine compound, etc. which are obtained from said amines and ketones of B1 – B5 (an acetone, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, etc.) are mentioned. A desirable thing is the mixture of B1 and B1, and little B-2 among these amines (B).

[0048]

as equivalent ratio  $[NCO]/[NHx]$  of the isocyanate radical  $[NCO]$  in the polyester prepolymer (A) in which the ratio of amines (B) has an isocyanate radical, and the amino group  $[NHx]$  in amines (B) — usually —  $1 / 2 - 2/1$  — desirable —  $1.5 / 1 - 1/1.5$  — it is  $1.2 / 1 - 1/1.2$  still more preferably.  $[NCO]/[NHx]$  exceeds 2, or the molecular weight of urea denaturation polyester becomes low less than by 1/2, and hot-proof offset nature gets worse.

Moreover, in urea denaturation polyester, the urethane bond may be contained with urea association. The mole ratios of an urea joint content and a urethane bond content are usually 100 / 0 – 10/90, and are 60 / 40 –



30/70 preferably [ it is desirable and ] to 80 / 20 – 20/80, and a pan. Hot-proof offset nature gets worse [ the mole ratio of urea association ] at less than 10%.

[0049]

Urea denaturation polyester is manufactured by an one-shot process etc. The water generated while tetrabutoxy titanate, Djibouti rutin oxide, etc. are heated at 150–280 degrees C under existence of a well-known esterification catalyst and consider polyhydric alcohol (PO) and a multiple-valued carboxylic acid (PC) as reduced pressure as occasion demands is distilled off, and the polyester which has a hydroxyl group is obtained. Subsequently, multiple-valued isocyanate (PIC) is made to react to this at 40–140 degrees C, and the polyester prepolymer (A) which has an isocyanate radical is obtained. Amines (B) are made to react to this polyester prepolymer (A) at 0–140 degrees C furthermore, and urea denaturation polyester is obtained.

In case isocyanate (PIC) is made to react, and in case a polyester prepolymer (A) and amines (B) are made to react, a solvent can also be used as occasion demands. As an usable solvent, an inactive thing is mentioned to isocyanates (PIC), such as aromatic series solvents (toluene, xylene, etc.); ketones (acetone, methyl-ethyl-ketone, methyl isobutyl ketone, etc.); ester (ethyl acetate etc.); amides (dimethylformamide, dimethylacetamide, etc.) and ether (tetrahydrofuran etc.).

Moreover, the molecular weight of the urea denaturation polyester obtained using an expanding halt agent as occasion demands can be adjusted to the expanding reaction of a polyester prepolymer (A) and amines (B). As an expanding halt agent, monoamines (diethylamine, dibutyl amine, a butylamine, lauryl amine, etc.), the thing (ketimine compound) which blocked them are mentioned.

[0050]

The weight average molecular weight of urea denaturation polyester is usually 30,000–1,000,000 preferably [ it is desirable and ] to 20,000–10,000,000, and a pan 10,000 or more. Hot-proof offset nature gets worse less than by 10,000. The number average molecular weight of urea denaturation polyester etc. is good at the number average molecular weight which is easy to obtain although it is not limited especially when using previous native polyester, and considered as said weight average molecular weight. the case where urea denaturation polyester is used independently — the number average molecular weight — usually — 2,000–15,000 — desirable — 2,000–10,000 — it is 2,000–8,000 still more preferably. If 15,000 is exceeded, the glossiness at the time of using for low-temperature fixable one and full color equipment will get worse.

[0051]

Since the glossiness at the time of using for low-temperature fixable one and full color image formation equipment improves by using together native polyester and urea denaturation polyester, it is [ independently / using urea denaturation polyester rather than ] desirable. In addition, native polyester may also contain the polyester which denaturalized by chemical bonds other than urea association.

As for native polyester and urea denaturation polyester, it is desirable that at least the part is dissolving in respect of low-temperature fixable one and hot-proof offset nature. Therefore, it is desirable that native polyester and urea denaturation polyester are similar presentations.

moreover, the weight ratio of native polyester and urea denaturation polyester — usually — 20 / 80 – 95/5 — desirable — 70 / 30 – 95/5 — further — desirable — 75 / 25 – 95/5 — it is 80 / 20 – 93/7 especially preferably. At less than 5%, the weight ratio of urea denaturation polyester becomes disadvantageous in respect of coexistence heat-resistant shelf life and low-temperature fixable, while hot-proof offset nature gets worse. 45–65 degrees C (Tg) of glass transition points of the binder resin containing native polyester and urea denaturation polyester are usually 45–60 degrees C preferably. At less than 45 degrees C, the thermal resistance of a toner gets worse, and if it exceeds 65 degrees C, low-temperature fixable one will become inadequate.

Moreover, as compared with a well-known polyester system toner, since urea denaturation polyester tends to exist in the front face of the toner parent particle obtained, even if a glass transition point is low, heat-resistant shelf life shows a good inclination.

[0052]

Next, the manufacture approach of the toner by the wet polymerization method in a solvent is explained. Here, although the desirable manufacture approach is shown, it is not restricted to this.

1) Distribute the polyester prepolymer and release agent which have a coloring agent, native polyester, and an isocyanate radical in an organic solvent, and make toner ingredient liquid.

As for an organic solvent, it is desirable that the boiling point is less than 100-degree C volatility from the point that the removal after toner parent particle formation is easy. specifically independent in toluene, a xylene, benzene, a carbon tetrachloride, a methylene chloride, 1,2-dichloroethane, 1,1,2-trichloroethane, a trichloroethylene, chloroform, monochlorobenzene, dichloro ethylidene, methyl acetate, ethyl acetate, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, etc. — or two or more sorts can be combined and it can use. Especially,

halogenated hydrocarbon, such as aromatic series system solvents, such as toluene and a xylene, and a methylene chloride, 1,2-dichloroethane, chloroform, and a carbon tetrachloride, is desirable. the amount of the organic solvent used — the polyester prepolymer 100 weight section — receiving — usually — the 0 – 300 weight section — desirable — the 0 – 100 weight section — it is 25 – 70 weight section still more preferably.

[0053]

2) Make toner ingredient liquid emulsify under existence of a surfactant and a resin particle and in a drainage system medium. A water independent is sufficient as a drainage system medium, and it may contain organic solvents, such as alcohol (a methanol, isopropyl alcohol, ethylene glycol, etc.), dimethylformamide, a tetrahydrofuran, Cellosolve (methyl Cellosolve etc.), and low-grade ketones (an acetone, methyl ethyl ketone, etc.).

the amount of the drainage system medium used to the toner ingredient liquid 100 weight section — usually — the 50 – 2,000 weight section — it is the 100 – 1,000 weight section preferably. Under in 50 weight sections, the distributed condition of toner ingredient liquid is bad, and the toner particle of a predetermined particle size is not obtained. It is not economical if the 2,000 weight sections are exceeded. Moreover, in order to make distribution in a drainage system medium good, dispersants, such as a surfactant and a resin particle, are added suitably.

[0054]

As a surface active agent, alkylbenzene sulfonates, alpha-olefin sulfonate, Anionic surfactants, such as phosphoric ester, an alkylamine salt, an amino alcohol fatty-acid derivative, Amine salt types, such as a polyamine fatty-acid derivative and imidazoline, and an alkyl trimethyl AMMONIMU salt, A dialkyl dimethylannmonium salt, an alkyl dimethylbenzyl ammonium salt, The cationic surfactant of quarternary-ammonium-salt molds, such as pyridinium salt, an alkyl iso quinolinium salt, and benzethonium chloride, Amphoteric surface active agents, such as nonionic surface active agents, for example, an alanine, such as a fatty-acid amide derivative and a polyhydric-alcohol derivative, a DODESHIRUJI (aminoethyl) glycine, a JI (octyl aminoethyl) glycine, and N-alkyl-N and N-dimethylannmonium \*\* Tyne, are mentioned.

Moreover, by using the surfactant which has a fluoro alkyl group, it is very little and the effectiveness can be obtained. As an anionic surfactant which has the fluoro alkyl group used preferably The fluoro alkyl carboxylic acid of carbon numbers 2-10 and its metal salt, perfluoro octane sulfonyl glutamic-acid disodium, 3-[omega-fluoro alkyl (C6-C11) oxy-]-1-alkyl (C3-C4) sulfonic-acid sodium, 3-[omega-fluoro alkanoyl (C6-C8)-N-ethylamino]-1-propane sulfonic-acid sodium, A fluoro alkyl (C11-C20) carboxylic acid and a metal salt, a perfluoroalkyl carboxylic acid (C7-C13), and its metal salt, A perfluoroalkyl (C4-C12) sulfonic acid and its metal salt, Perfluoro octane sulfonic-acid diethanolamide, an N-propyl-N-(2-hydroxyethyl) perfluoro octane sulfonamide, A perfluoroalkyl (C6-C10) sulfonamide propyl trimethylammonium salt, a perfluoroalkyl (C6-C10)-N-ethyl sulfonyl glycine salt, mono-perfluoroalkyl (C6-C16) ethyl phosphoric ester, etc. are mentioned.

As a trade name, Sir chlorofluocarbon S-111, S-112, S-113 (Asahi Glass Co., Ltd. make), Fluorad FC-93, FC-95, FC-98, FC-129 (Sumitomo 3 M company make), uni— dyne DS-101, DS-102 (Daikin Industries, LTD. make), the megger fuck F-110, F-120, F-113, F-191, F-812, and F-833 (Dainippon Ink make) — (EKUTOPPU EF-102, 103, 104, 105, 112, 123A, 123B, 306A, 501, 201 and 204, TOKEMU products company make), FUTAJIENTO F-100, F150 (product made from NEOSU), etc. are mentioned.

[0055]

The 1st class of moreover, aliphatic series which has a fluoro alkyl group as a cationic surfactant, Aliphatic series quarternary ammonium salt, such as the 2nd class or a secondary amine acid, and a perfluoroalkyl (C6-C10) sulfonamide propyl trimethylammonium salt, A benzalkonium salt, benzethonium chloride, pyridinium salt, imidazolinium salt, As a trade name, Sir chlorofluocarbon S-121 (Asahi Glass Co., Ltd. make), Fluorad FC-135 (Sumitomo 3 M company make), uni— dyne DS-202 (made in die KINE business woods), the megger fuck F-150, F-824 (Dainippon Ink make), EKUTOPPU EF-132 (TOKEMU products company make), FUTAJIENTO F-300 (product made from NEOSU), etc. are mentioned.

[0056]

A resin particle is added in order to stabilize the toner parent particle formed in a drainage system medium. For this reason, it is desirable to be added so that the coverage which exists on the front face of a toner parent particle may become 10 – 90% of range. For example, in 1 micrometer of polymethyl-methacrylate particles, 3 micrometers, 0.5 micrometers of polystyrene particles, 2 micrometers, 1 micrometer of Pori (styrene-acrylonitrile) particles, and a trade name, there are PB-200H (Kao Corp. make), SGP (the total product made from \*\* Co.), the techno polymer SB (Sekisui Plastics Co., Ltd. make), SGP-3G (the total product made from \*\* Co.), a micro pearl (the Sekisui fine chemical company make), etc.

Moreover, inorganic compound dispersants, such as calcium phosphate, a calcium carbonate, titanium oxide, colloidal silica, and hydroxyapatite, can also be used.



[0057]

It may use together with the above-mentioned resin particle and an inorganic compound dispersant, and a dispersion-liquid drop may be stabilized with macromolecule system protective colloid as an usable dispersant. For example, an acrylic acid, a methacrylic acid, alpha-cyano acrylic acid, alpha-cyano methacrylic acid, Acids, such as an itaconic acid, a crotonic acid, boletic acid, a maleic acid, or a maleic anhydride, Or the acrylic (meta) monomer containing a hydroxyl group, for example, acrylic-acid-beta-hydroxyethyl, Methacrylic-acid-beta-hydroxyethyl, an acrylic-acid-beta-hydroxy pro building, Methacrylic-acid-beta-hydroxypropyl, acrylic-acid-gamma-hydroxypropyl, Methacrylic-acid-gamma-hydroxypropyl, an acrylic-acid-3-chloro 2-hydroxy pro building, Methacrylic-acid-3-chloro-2-hydroxypropyl, diethylene-glycol mono-acrylic ester, Diethylene-glycol mono-methacrylic ester, glycerol mono-acrylic ester, Glycerol mono-methacrylic ester, N-methylol acrylamide, Ether with vinyl alcohol, such as N-methylol methacrylamide, or vinyl alcohol, For example, vinyl methyl ether, vinyl ethyl ether, the vinyl propyl ether, etc., Or the ester of the compound containing vinyl alcohol and a carboxyl group For example, acrylamides, such as vinyl acetate, propionic-acid vinyl, and butanoic acid vinyl, Methacrylamide, diacetone acrylamide, or these methylol compounds, Acid chloride, such as acrylic-acid chloride and methacrylic-acid chloride Nitrogen-containing compounds, such as vinylpyridine, vinyl pyrrolidone, a vinyl imidazole, and ethyleneimine, Or a homopolymer or copolymers, such as what has the heterocycle, A polyoxyethylene, polyoxypropylene, polyoxyethylene alkylamine, Polyoxypropylene alkylamine, polyoxyethylene alkylamide, Polyoxypropylene alkylamide, the polyoxyethylene nonylphenyl ether, Polyoxyethylene lauryl phenyl ether, polyoxyethylene stearyl phenyl ester, Celluloses, such as polyoxyethylene systems, such as polyoxyethylene nonylphenyl ester, methyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, and hydroxypropylcellulose, can be used.

[0058]

Although not limited especially as the approach of distribution, a well-known facility of a low-speed shear type, a high-speed shear type, a friction type, a high-pressure jet type, a supersonic wave, etc. is applicable. Also in this, in order to set particle size of a dispersing element to 2-20 micrometers, a high-speed shear type is desirable. Although especially limitation does not have a rotational frequency when a high-speed shear type disperser is used, it is usually 5,000 - 20,000rpm preferably 1,000 to 30,000 rpm. Although especially limitation does not have distributed time amount, in the case of a batch method, it is usually 0.1 - 5 minutes. As temperature at the time of distribution, 0-150 degrees C (under pressurization) are usually 40-98 degrees C preferably.

[0059]

3) Add amines (B) to production and coincidence of emulsified liquid, and make a polyaddition reaction with the polyester prepolymer (A) which has an isocyanate radical perform to them. Since this reaction is accompanied by expanding of a chain, it is also called an expanding reaction. Although reaction time is chosen by the reactivity of the isocyanate radical structure and amines (B) which a polyester prepolymer (A) has, it is usually 2 - 24 hours preferably for 10 minutes to 40 hours. 0-150 degrees C of reaction temperature are usually 40-98 degrees C preferably. Moreover, a well-known catalyst can be used if needed. Specifically, Djibouti rutin laurate, dioctyl CHINRA urate, etc. are mentioned.

[0060]

4) Remove an organic solvent from an emulsification dispersing element (reactant) after reaction termination, wash and dry and obtain a toner parent particle. In order to remove an organic solvent, after carrying out the temperature up of the whole system in the state of stirring of a laminar flow gradually and giving strong stirring in a fixed temperature region, a toner parent particle spindle-formed by performing deliquoring is producible. Moreover, when the object which can dissolve in acids, such as a calcium phosphate salt, and alkali as a distributed stabilizer is used, a calcium phosphate salt is removed from a toner parent particle by the approach of rinsing with acids, such as a hydrochloric acid, after dissolving a calcium phosphate salt. In addition, it is removable with actuation of decomposition by the enzyme etc.

[0061]

5) Drive an electric charge control agent into the toner parent particle obtained above, subsequently, carry out externally adding of the non-subtlety particles, such as a silica particle and a titanium oxide particle, and obtain a toner. Placing of an electric charge control agent and externally adding of a non-subtlety particle are performed by the well-known approach which used the mixer etc.

Thereby, it is a diameter of a granule and the sharp toner of particle size distribution can be obtained easily. Furthermore, the configuration of a spindle-formed between is controllable by giving strong stirring at the process which removes an organic solvent from a real ball configuration. Furthermore, it is controllable between pickled plum configurations from what also has surface smooth morphology.

[0062]

The volume mean particle diameter of this toner has the desirable range of 3–10 micrometers. The repeatability of a thin line becomes high and high-definition image quality can be acquired, so that particle size is small. In less than 3 micrometers, if formation of a drop is difficult and exceeds 10 micrometers, the law of the toner by the dry grinding method will become low cost. Moreover, as for particle size distribution, it is desirable that the ratios ( $D_v/D_n$ ) of volume mean particle diameter ( $D_v$ ) and number mean particle diameter ( $D_n$ ) are 1.00–1.40. By making particle size distribution into Sharp, the amount distribution of electrifications can become homogeneity, and a high-definition image with little natural complexion fogging can be obtained, and the rate of an imprint can be made high. It becomes difficult for  $D_v/D_n$  to obtain an image high-definition since the amount distribution of electrifications will also spread if 1.40 is exceeded.

[0063]

Moreover, as for the configuration of a toner, it is desirable that it is a spindle shape-like. Drawing 3 is the mimetic diagram showing the toner configuration of this invention. In the indeterminate form or flat configuration whose toner configuration is not fixed, since the fine-particles fluidity is bad and frictional electrification cannot be performed smoothly, it is easy to generate the problem of natural complexion dirt etc. on an image. Furthermore, since it is hard to take precise and uniform toner arrangement in case a minute latent-image dot is developed, it is inferior to dot repeatability. Moreover, by the electrostatic image transfer method, it is hard to be influenced of line of electric force, and imprint effectiveness is inferior. Since a fine-particles fluidity is too good and acts too much to external force when a toner is close to a real ball, a toner particle tends to scatter on the outside of a dot in the case of development and an imprint. Moreover, in a globular form toner, since it is easy to roll on a photo conductor, it is hidden between a photo conductor and a cleaning member, and cleaning becomes poor in many cases.

With the point, since the fine-particles fluidity is adjusted moderately, frictional electrification is performed smoothly, and the toner which has the shape of a spindle shape does not generate natural complexion dirt, is tidily developed to a minute latent-image dot, is imprinted efficiently after that, and is excellent in dot repeatability. Furthermore, to spilling in that case, the fine-particles fluidity has prevented spilling, having applied brakes moderately. Moreover, since the rolling shaft is restricted compared with the globular form toner, poor cleaning which is hidden under a cleaning member cannot generate a spindle-formed toner easily.

[0064]

Especially, it is a spindle shape-like and it is much more desirable that the ratio ( $r_3/r_2$ ) of thickness  $r_3$  and a minor axis  $r_2$  has the ratio ( $r_2/r_1$ ) of a major axis  $r_1$  and a minor axis  $r_2$  in the range of 0.7–1.0 by 0.5–0.8. In order that the ratio ( $r_2/r_1$ ) of a major axis and a minor axis may separate from a real ball configuration less than by 0.5, cleaning nature is high, but since dot repeatability and imprint effectiveness are inferior, high-definition image quality is no longer acquired.

If the ratio ( $r_2/r_1$ ) of a major axis and a minor axis exceeds 0.8, in order to approach a globular form, poor cleaning may occur especially under the environment of low-humidity/temperature. Moreover, although a flat configuration has few ratios ( $r_3/r_2$ ) of thickness and a minor axis like near and an indeterminate form toner less than 0.7 as for spilling, a rate of a high imprint like a globular form toner is not obtained. Especially, the ratio ( $r_3/r_2$ ) of thickness and a minor axis serves as body of revolution which sets a revolving shaft as a major axis in 1.0. It is the configuration which are not an indeterminate form and a flat configuration, either and is not a real ball-like in making it the fusiform configuration near this, either, and becomes the configuration in which the frictional electrification nature which both configurations have, dot repeatability, imprint effectiveness, the tightness of spilling, and all the cleaning nature are satisfied.

In addition,  $r_1$ ,  $r_2$ , and  $r_3$  were scanning electron microscopes (SEM), observing, changed the include angle of a visual field, and took and measured the photograph.

[0065]

Moreover, it is desirable that average circularity has a toner parent particle in the range of 0.90–1.00, average circularity is 0.93–0.97 more preferably, and it is good that circularity is [ the content of less than 0.94 toner ] 10% or less. In the toner of an indeterminate form with which average circularity separated from the globular form not much less than by 0.90, since an imprint is not carried out to homogeneity, when it imprints on the recording paper, between thin lines, a toner carries out stripes to powder, and is, and a high-definition image is not obtained.

[0066]

Moreover, as for a toner, it is desirable that shape factor SF-1 is in the range of 100–180 among circularity, and shape factor SF-2 are in the range of 100–190.

Drawing 4 is drawing which expressed the configuration of a toner typically, in order to explain it as shape factor SF-1 and shape factor SF-2. Shape factor SF-1 shows the rate of the roundness of a toner configuration, and it is expressed with the following type (3). It is the value which  $**(\text{ed})$  the square of the maximum length  $MXLNG$



of the configuration which projects a toner on a two-dimensional flat surface, and can do it in the graphic form area AREA, and multiplied by  $100\pi/4$ .

$SF-1 = \{(MXLNG) 2- / AREA\} \times (100\pi/4) \dots$  Formula (3)

When the value of SF-1 is 100, the configuration of a toner becomes an indeterminate form, so that it becomes a real ball and the value of SF-1 becomes large.

Moreover, shape factor SF-2 show the rate of the irregularity of the configuration of a toner, and they are expressed with the following type (4). It is the value which ~~\*(ed)~~ the square of the perimeter PERI of the graphic form which projects a toner on a two-dimensional flat surface, and can do it in the graphic form area AREA, and multiplied by  $100\pi/4$ .

$SF-2 = \{(PERI) 2- / AREA\} \times (100\pi/4) \dots$  Formula (4)

The irregularity on the front face of a toner becomes remarkable, so that irregularity stops existing in a toner front face and the value of SF-2 becomes large, when the value of SF-2 is 100.

[0067]

Measurement of a shape factor took the photograph of a toner with the scanning electron microscope (S-800: Hitachi make), and specifically, it calculated it by having introduced this into image-analysis equipment (LUSEX3: product made from NIREKO), and having analyzed it.

If the configuration of a toner becomes close to a globular form, since it becomes the contact consent contact to a toner, a toner, or a photo conductor, the fluidity of a toner becomes high, each other adsorption power will decline and carry out, and a fluidity will become good, and the rate of an imprint will become high. However, adsorption power becomes good, the gap of a cleaning blade and a photo conductor is entered, and a cleaning blade comes to pass through a toner top easily. Therefore, as for shape factor SF-1 of a toner, and SF-2, 100 or more are good. Moreover, if SF-1 and SF-2 become large, on an image, a toner will keep as powder and image grace will fall. For this reason, it is more desirable it to be more desirable for SF-1 not to exceed 180 and for SF-2 not to exceed 190.

[0068]

Moreover, by such wet polymerization method, without making it expose to a toner front face, further, it is the inside of a toner and a release agent can be preferentially distributed near the toner front face. It is desirable that it is in the field from a toner front face to the interior of 1 micrometer especially in the range whose rate of area which a release agent occupies is 5 - 40%. By this, softening temperature can be low, a soft release agent can shift to a magnetic carrier, it can prevent checking electrification nature with a toner, and the life of a developer can be prolonged.

Distribution of the hardness of the whole toner can be grasped by analyzing the configuration element contained. The direction containing many N becomes hard, and by XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) etc., the polyester resin which carried out the urethane bond can measure presentation distribution, and can check this. Stirring nature and miscibility can be improved by preventing blocking, even if it is the case where it is used for a long period of time, and improving the fluidity of the toner particle itself by hardening a toner front face.

Furthermore, even if it stirs within a developer 4 for a long period of time, the fluidity and the electrification nature of a toner can keep it constant, because an external additive becomes is hard to be embedded on a toner front face as for a toner front face being hard. Moreover, by making internal hardness low, a toner front face is destroyed by the heat and pressure at the time of fixing, and by making it deform easily, the interior of a toner containing a release agent can be exposed, and it can raise fixable.

[0069]

However, although the embedding of an external additive decreases because a toner front face becomes hard, it becomes easy to be isolated from a toner front face, and it is embedded on photo conductor 1 front face, or an external additive adheres strongly. This adhering external additive serves as an origin, and a toner adheres, and it grows up, and becomes easy to form a sunspot on a photo conductor 1. Therefore, with the image formation equipment using such a toner, the silica embedded on photo conductor 1 front face which was not able to be removed or it was unremovable with 1st cleaning-blade 8a by making high the degree of hardness of 2nd cleaning-blade 8b, and/or strengthening contact pressure, as the 1st and 2nd cleaning blades 8a and 8b were arranged and mentioned above to cleaning equipment 8 is removable.

[0070]

Moreover, the weight ratios of the electric charge control agent to which the toner of this invention exists in a toner front face, and the electric charge control agent which exists in the whole toner are 100-1,000. An electric charge control agent can be mixed and stirred and a toner front face can be made to exist in the parent particle of a toner. This can also measure and check presentation distribution by XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) etc. It is desirable to use the electric charge control agent which has the electrification polarity of a toner and the same polarity as an electric charge control agent. Thereby, by making the same the

electrification nature of a toner parent particle, and electrification nature of an external additive, the electrification standup of a toner can be made quick and the amount distribution of electrifications can be narrowed. Thereby, in image formation equipment, the fogging at the time of toner supply etc. can be decreased, and a high-definition image can be obtained. However, although an external additive opposes, and a toner front face and an external additive become easy to separate and become easy to form a sunspot on a photo conductor 1 in the same polarity, the 1st and 2nd cleaning blades 8a and 8b can be arranged in cleaning equipment 8, and the silica embedded on photo conductor 1 front face can be removed.

Especially the toner of this invention makes a toner front face harder than the interior of a toner. With the toner which carries out dry grinding after carrying out melting kneading, although it is difficult to make the hardness of a toner incline, in the wet polymerization toner which carries out a polymerization within the solution concerning this invention, it can perform giving inclination structure easily.

[0071]

The rate of isolation of the additive which the toner supported on a photo conductor consists of binding resin and a coloring agent at least, and adds the cleaning equipment 8 of this invention to a toner parent particle is 1 – 20%, and is cleaning equipment which cleans said cleaning blade by two of the 1st and 2nd cleaning blades 8a and 8b. Generating of the image defect by additives, such as a separating silica or a titania, can be prevented by this, and a high-definition image can be offered.

[0072]

The process cartridge of this invention is supported by one in the cleaning equipment 8 from which the photo conductor 1 which is image support, and the toner with which it is supported on a photo conductor 1 are removed at least, and may arrange above-mentioned cleaning equipment 8 in the process cartridge formed in the body of image formation equipment free [ attachment and detachment ]. When a photo conductor 1 is polluted by the additive on a photo conductor 1, and the electrification product, these can be removed from on a photo conductor, and it can prevent that the image of low grace with a sunspot is formed, and the duration of service of a photo conductor 1 can be extended.

[0073]

Moreover, drawing 5 is the schematic diagram showing the configuration of the image formation equipment of this invention. The photo conductor 1 which is the image support in which the image formation equipment of this invention forms a latent image, The electrification equipment 2 charged to homogeneity on photo conductor 1 front face, and the aligner 3 which irradiates laser beam 3a based on image data on photo conductor 1 electrified front face, and writes in a latent image, The developer 4 which supplies and forms a toner into a visible image to the latent image formed in photo conductor 1 front face, Above-mentioned cleaning equipment 8 is used for said image formation equipment in image formation equipment equipped with the imprint equipment 6 which imprints the visible image of photo conductor 1 front face on the recording paper, and the cleaning equipment 8 which cleans photo conductor 1 front face after an imprint. Thereby, before resulting in the life of a photo conductor 1, a photo conductor 1 is polluted by the external additive on a photo conductor 1, and the electrification product, and it can prevent that the image of low grace with a black point is formed.

[0074] <BR> [Effect of the Invention]

A life can be prolong by being able to prevent that the image of low grace with the black point about the cleaning approach of have two cleaning blades further be form by make the rate of isolation of the additive add to a toner parent particle 1 – 20% by the cleaning approach of this invention, and lessen \*\*\*\*\* by the cleaning blade of a photo conductor, as explain above.

Moreover, with the cleaning equipment of this invention, generating of image defects, such as a sunspot or a white omission, can be prevented, and a high-definition image can be offered.

Moreover, in the process cartridge of this invention, it can prevent that the image of low grace which removes additives, such as a silica which adhered firmly, and has a sunspot on a photo conductor is formed, and the duration of service of a photo conductor can be extended.

Moreover, with the image formation equipment of this invention, generating of image defects, such as a sunspot, can be prevented and a high-definition image can be offered.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the schematic diagram showing the configuration of the perimeter of latent-image support equipped with the cleaning equipment of this invention.

[Drawing 2] It is the schematic diagram showing the structure of the 2nd cleaning blade used for the cleaning approach which is 1 operation gestalt of this invention.

[Drawing 3] It is the mimetic diagram showing the toner configuration of this invention.

[Drawing 4] In order to explain it as shape factor SF-1 and shape factor SF-2, it is drawing which expressed the configuration of a toner typically.



[Drawing 5] It is the schematic diagram showing the configuration of the image formation equipment of this invention.

[Description of Notations]

1 Image Support (Photo Conductor)

2 Electrification Equipment

2a Electrification roller

2b Cleaning pad

3 Aligner

3a Laser beam

4 Developer

6 Imprint Equipment

6a Imprint belt

6b Imprint bias roller

6c Tension roller

7 Anchorage Device

8 Cleaning Equipment

8a The 1st cleaning blade

8b The 2nd cleaning blade

Eight b1 Blade parent layer

Eight b2 An abrasive material particle content layer / lubricant particle content layer

8c Toner recovery coil

8d Toner recovery wing

9 Electric Discharge Lamp

10 Transference Inlet-Port Guide

11 Drum Separation Pawl

20 Alienation — Means

30 Reader

40 Image Formation Section

50 Feed Section

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

**[Brief Description of the Drawings]**

**[Drawing 1]** It is the schematic diagram showing the configuration of the perimeter of latent-image support equipped with the cleaning equipment of this invention.

**[Drawing 2]** It is the schematic diagram showing the structure of the 2nd cleaning blade used for the cleaning approach which is 1 operation gestalt of this invention.

**[Drawing 3]** It is the mimetic diagram showing the toner configuration of this invention.

**[Drawing 4]** In order to explain it as shape factor SF-1 and shape factor SF-2, it is drawing which expressed the configuration of a toner typically.

**[Drawing 5]** It is the schematic diagram showing the configuration of the image formation equipment of this invention.

**[Description of Notations]**

1 Image Support (Photo Conductor)

2 Electrification Equipment

2a Electrification roller

2b Cleaning pad

3 Aligner

3a Laser beam

4 Developer

6 Imprint Equipment

6a Imprint belt

6b Imprint bias roller

6c Tension roller

7 Anchorage Device

8 Cleaning Equipment

8a The 1st cleaning blade

8b The 2nd cleaning blade

Eight b1 Blade parent layer

Eight b2 An abrasive material particle content layer / lubricant particle content layer

8c Toner recovery coil

8d Toner recovery wing

9 Electric Discharge Lamp

10 Transference Inlet-Port Guide

11 Drum Separation Pawl

20 Alienation — Means

30 Reader

40 Image Formation Section

50 Feed Section

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

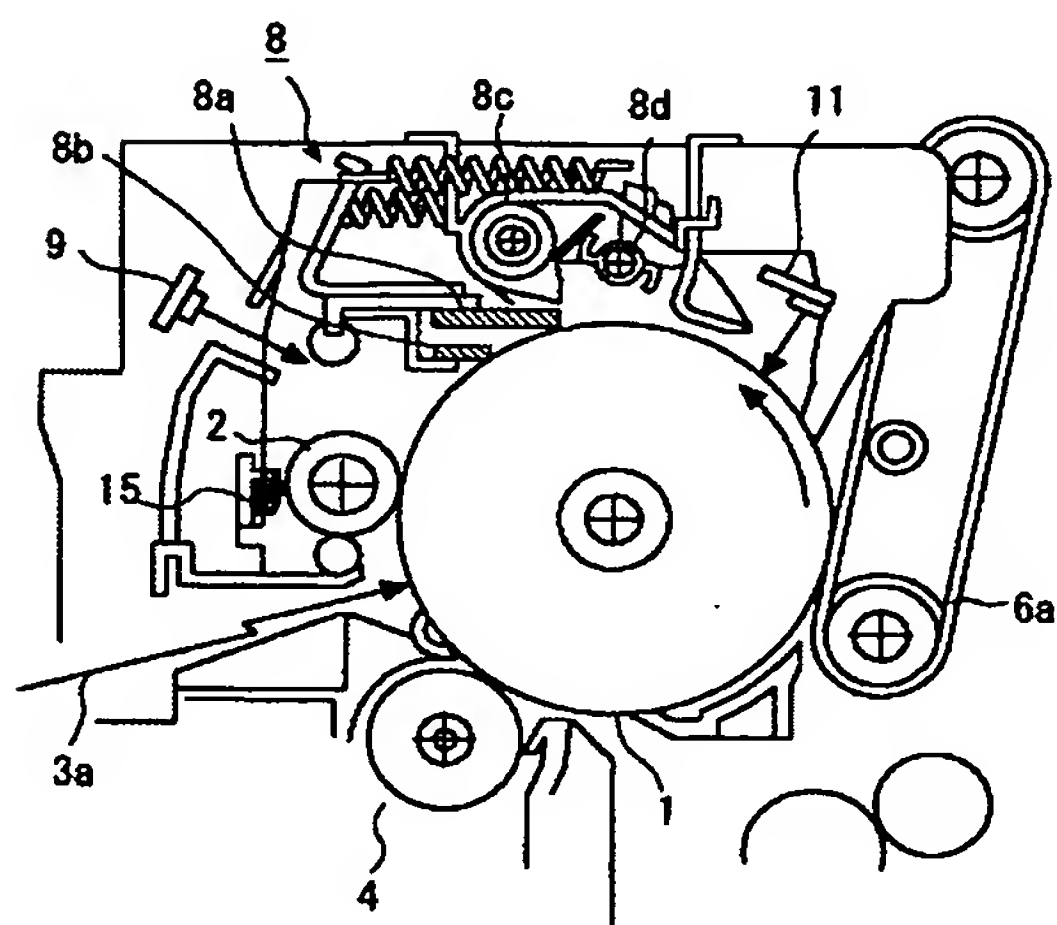
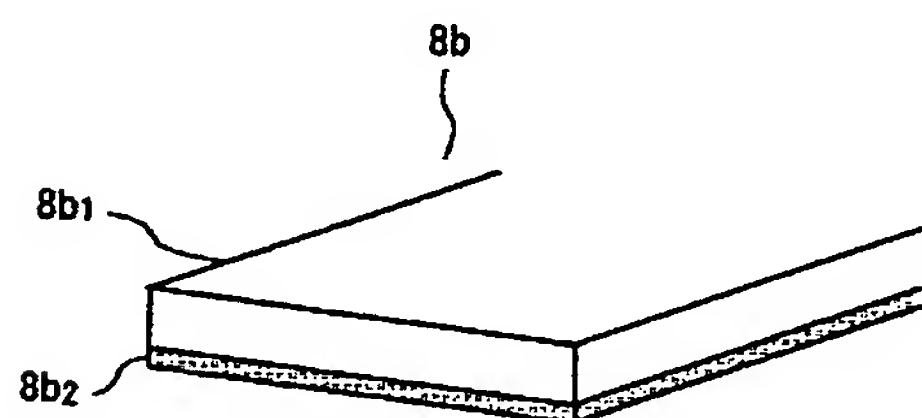
JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

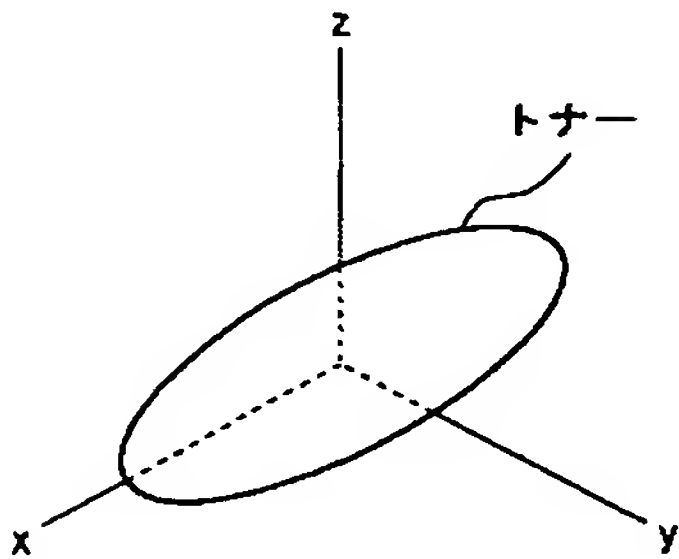
---

**DRAWINGS**

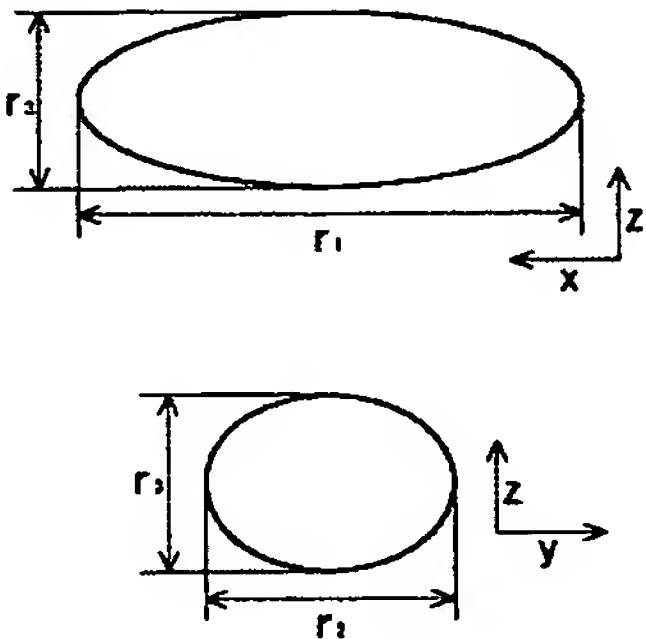
---

**[Drawing 1]****[Drawing 2]****[Drawing 3]**

(a)

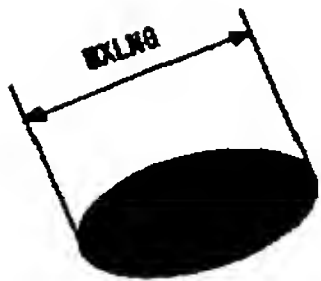


(b)



[Drawing 4]

(a)

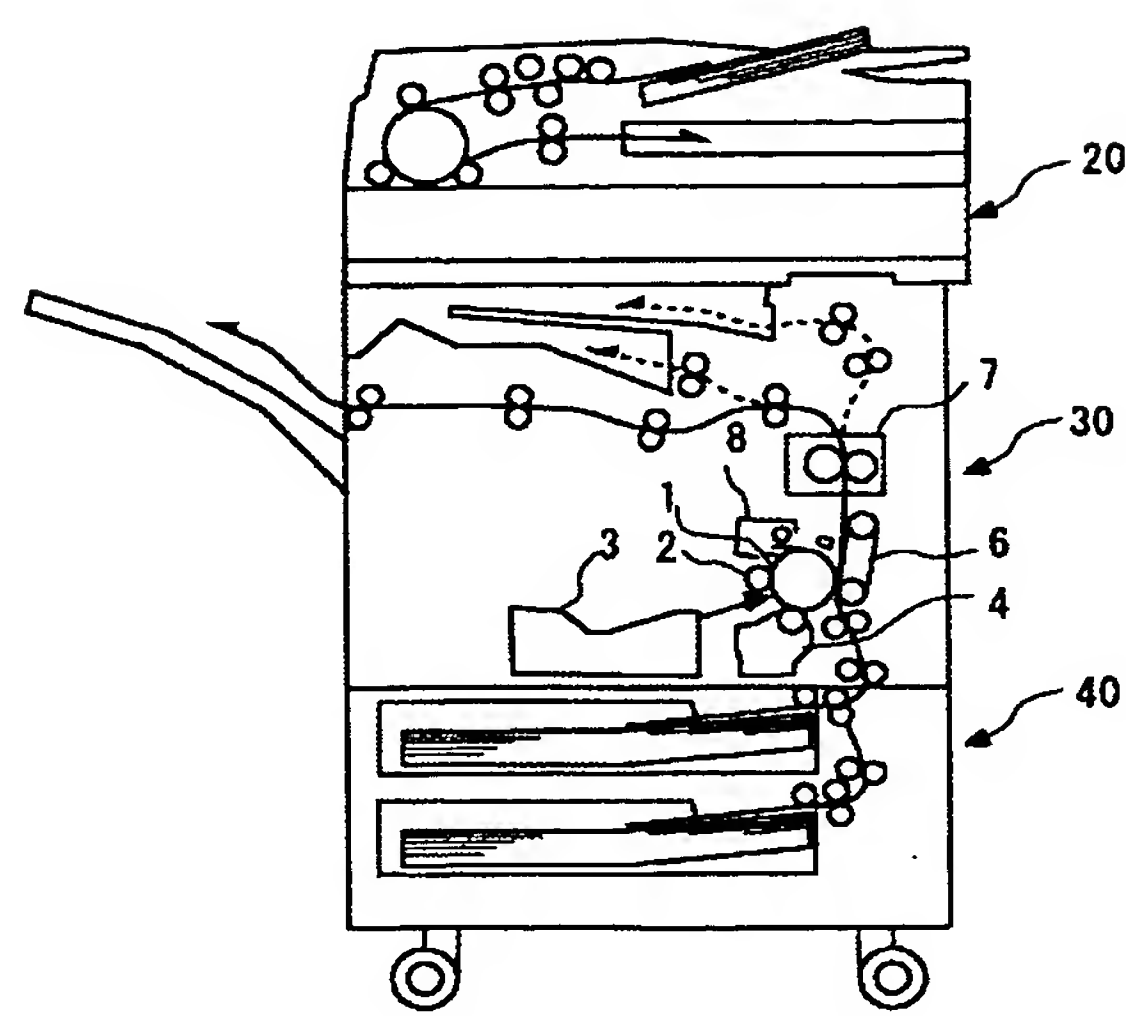


(b)



[Drawing 5]





[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2004-170440  
(P2004-170440A)

(43) 公開日 平成16年6月17日(2004.6.17)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F 1	テーマコード (参考)
GO3G 21/10	GO3G 21/00 3 1 8	2H005
GO3G 9/08	GO3G 9/08	2H134
GO3G 9/087	GO3G 9/08 3 6 5	
GO3G 9/087	GO3G 9/08 3 7 4	
	GO3G 9/08 3 7 5	
審査請求 未請求 請求項の数 19 O L (全 28 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 (22) 出願日	特願2002-332492 (P2002-332492) 平成14年11月15日 (2002.11.15)	(71) 出願人 000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 (74) 代理人 100108121 弁理士 奥山 雄毅 (72) 発明者 小池 寿男 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式 会社リコー内 (72) 発明者 柳田 雅人 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式 会社リコー内 (72) 発明者 熊谷 直洋 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式 会社リコー内
		最終頁に続く

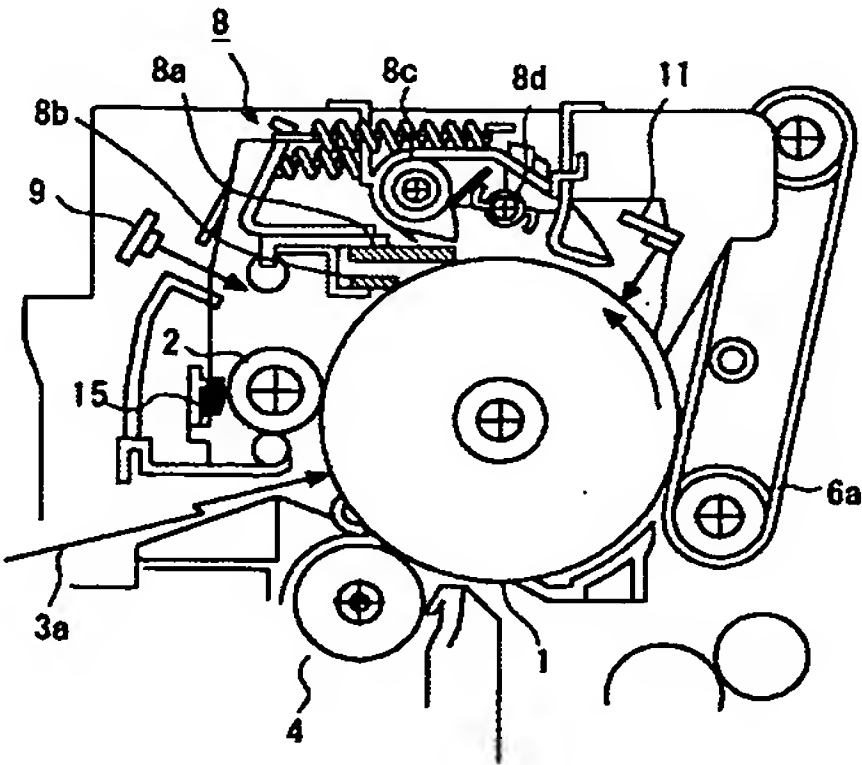
(54) 【発明の名称】 クリーニング方法、クリーニング装置及びこれらを用いるプロセスカートリッジ、画像形成装置

(57) 【要約】

【課題】流動性に優れ、長期間使用しても画像濃度低下がないトナーを用いて、潜像担持体上の汚染をクリーニングして、画像上に白抜け、黒点の発生しないハーフトーン、ソリッド部の良好なベタ画像を得ることができるクリーニング方法を提供する。

【解決手段】感光体 1 上に担持されるトナーをクリーニングブレードでクリーニングするクリーニング方法において、前記トナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤からなり、トナー母体粒子に添加する添加剤の遊離率が 1 ～ 20 % であり、前記クリーニングブレードは、第 1 及び第 2 クリーニングブレード 8 a、8 b の 2 つでクリーニングするクリーニング方法であり、ここで用いられるトナーは熔融・混練・粉碎によるトナーであっても、溶媒中で液滴を形成して重合されるトナーのいずれであってもよい。

【選択図】 図 1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

潜像担持体上に担持されるトナーをクリーニングブレードでクリーニングするクリーニング方法において、

前記トナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤からなり、トナー母体粒子に添加する添加剤の遊離率が1～20%であり、

前記クリーニングブレードは、第1及び第2クリーニングブレードの2つでクリーニングする

ことを特徴とするクリーニング方法。

**【請求項 2】**

10

請求項1に記載のクリーニング方法において、

前記第2クリーニングブレードは、前記第1クリーニングブレードより硬度が高く、かつ、当接圧が大きい

ことを特徴とするクリーニング方法。

**【請求項 3】**

請求項1又は2に記載のクリーニング方法において、

前記第2クリーニングブレードは、研磨剤を含有する

ことを特徴とするクリーニング方法。

**【請求項 4】**

20

請求項1又は2に記載のクリーニング方法において、

前記第2クリーニングブレードは、潤滑剤を含有する

ことを特徴とするクリーニング方法。

**【請求項 5】**

請求項1ないし4のいずれかに記載のクリーニング方法において、

トナー母体粒は、少なくとも結着樹脂と着色剤と離型剤とを溶融混練し、乾式で粉碎され、トナーの体積平均粒径が、3～10 $\mu$ mの範囲にある

ことを特徴とするクリーニング方法。

**【請求項 6】**

請求項5に記載のクリーニング方法において、

前記トナーは、体積平均粒径と個数平均粒径との比( $D_v/D_n$ )が、1.05～1.50の範囲にある

ことを特徴とするクリーニング方法。

**【請求項 7】**

請求項5又は6に記載のクリーニング方法において、

トナー母体粒子が、平均円形度が0.90～0.99の範囲にある

ことを特徴とするクリーニング方法。

**【請求項 8】**

請求項1ないし4のいずれかに記載のクリーニング方法において、

トナー母体粒子が、少なくとも窒素原子を含む官能基を有するプレポリマー、ポリエステル、着色剤、離型剤からなるトナー組成物を水系媒体中で樹脂微粒子の存在下で分散させ、重付加反応させるトナーであって、トナーの体積平均粒径が、3～10 $\mu$ mの範囲にある

ことを特徴とするクリーニング方法。

**【請求項 9】**

請求項8に記載のクリーニング方法において、

前記トナーは、トナー表面とトナー内部で窒素原子の濃度に分布があり、トナー表面がトナー全体より窒素濃度が高く分布している

ことを特徴とするクリーニング方法。

**【請求項 10】**

請求項8又は9に記載のクリーニング方法において、

50



前記トナーは、トナー及び添加剤と同極性の荷電制御剤を含有し、かつ、該荷電制御剤はトナー表面に存在する荷電制御剤とトナー全体に存在する荷電制御剤との重量比が100～1,000で分布していることを特徴とするクリーニング方法。

【請求項11】

請求項8ないし10のいずれかに記載のクリーニング方法において、前記トナーは、体積平均粒径と個数平均粒径との比( $D_v/D_n$ )が、1.00～1.40の範囲にあることを特徴とするクリーニング方法。

【請求項12】

請求項8ないし11のいずれかに記載のクリーニング方法において、前記トナーは、紡錘形状であることを特徴とするクリーニング方法。

10

【請求項13】

請求項8ないし12のいずれかに記載のクリーニング方法において、前記トナーは紡錘形状であって、長軸 $r_1$ と短軸 $r_2$ との比( $r_2/r_1$ )が0.5～0.8で、厚さ $r_3$ と短軸 $r_2$ との比( $r_3/r_2$ )が0.7～1.0で表されることを特徴とするクリーニング方法。

【請求項14】

請求項8ないし13のいずれかに記載のクリーニング方法において、トナー母体粒子が、平均円形度が0.90～1.00の範囲にあることを特徴とするクリーニング方法。

20

【請求項15】

請求項8ないし14のいずれかに記載のクリーニング方法において、前記トナーは、平均円形度のうちSF-1が100～180の範囲にあり、SF-2が100～190の範囲にあることを特徴とするクリーニング方法。

【請求項16】

請求項1ないし15のいずれかに記載のクリーニング方法において、前記トナーは、母体粒子に外添される添加剤がシリカ及び／又はチタニアであることを特徴とするクリーニング方法。

30

【請求項17】

潜像担持体上に担持されるトナーを清掃するクリーニング部材を配設するクリーニング装置において、前記クリーニング装置は、請求項1ないし16に記載のいずれかの方法で潜像担持体上のトナーをクリーニングすることを特徴とするクリーニング装置。

【請求項18】

潜像担持体と、潜像担持体上に担持されるトナーを清掃するクリーニング手段とを少なくとも含んで一体に支持され、画像形成装置に本体に着脱自在に形成されるプロセスカートリッジにおいて、前記プロセスカートリッジは、請求項17に記載のクリーニング装置が配置されていることを特徴とするプロセスカートリッジ。

40

【請求項19】

潜像を形成する潜像担持体と、潜像担持体表面に均一に帯電を施す帯電手段と、帯電した潜像担持体表面に画像データに基づいて露光し、潜像を書き込む露光手段と、潜像担持体表面に形成された潜像にトナーを供給し、可視像化する現像手段と、潜像担持体表面の可視像を記録紙に転写する転写手段と、転写後の潜像担持体表面をクリーニングするクリーニング手段とを備える画像形成装置

50

において、  
前記画像形成装置は、クリーニング装置が請求項 17 に記載のクリーニング装置を配置する

ことを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、複写機、ファクシミリ、プリンター等の静電複写プロセスにより記録画像を作成する際に、可視像が形成される潜像担持体上の残留トナー、付着物をクリーニングするクリーニング方法に関するものであり、かつ、このクリーニング方法を適用するクリーニング装置、クリーニング装置を備えるプロセスカートリッジ又は画像形成装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、シリカ等の無機酸化物を添加剤として添加すると、流動性が向上し、良好な帯電特性が得られるが、トナーに付着せずに遊離している添加剤が存在すると、現像剤の担持搬送部材又は潜像担持体に付着して、フィルミング現象などの現像障害を引き起こす。

また、添加剤がトナー表面に均一に付着していたとしても、経時でトナー中における添加剤の存在状態が変化し、トナー中に埋没したり、トナーから脱離して遊離する添加剤の割合が徐々に増加する。

これにより、経時で流動性が悪化するために、トナーの帯電性が不均一となりやすく、また、経時で帯電性が低下し、トナー飛散や地汚れが増加する原因となる。さらに、遊離した添加剤が現像剤の担持搬送部材や潜像担持体に付着してフィルミング現象などの現像障害を引き起こし、十分な耐久性が得られない。

【0003】

このような問題に対して、例えば、特許文献 1 では、トナー表面に予めシリカが外添されたトナーに、さらに、浮遊したシリカを混在させて、流動性低下を防止する電子写真用現像剤が開示されている。また、特許文献 2 では、シリカを添加剤として含むトナーで、添加剤であるシリカの一定量を母体粒子の表面に埋設した量、表面に付着した量、浮遊している量の割合を規定することで流動性の低下を防止する電子写真用現像剤が開示されている。また、特許文献 3 では、酸化チタンなどの無機微粒子の一定量をトナー粒子表面に強く付着させることで低電位コントラストの現像を可能にする静電荷像用現像剤が開示されている。

しかし、特許文献 1 の電子写真用現像剤では、十分な混合を行わずに、シリカを添加しているだけでは浮遊している状態に過ぎず、浮遊状のシリカをトナー中に均一に付着させることは困難であり、均一な帯電が得られず、また、これらの浮遊状のシリカがフィルミング現象などの現像障害等の原因となる問題点がある。また、特許文献 2 の電子写真用現像剤では、シリカ単独ではシリカの帯電量が大きいために、添加剤混合後の帯電量が高くなり、経時における帯電量が変動しやすく、トナー付着量の変化が大きいために、カラー画像を形成する場合安定した画質を得ることができないという問題点がある。また、特許文献 3 の静電荷像用現像剤では、トナーの流動性の向上、現像障害の対策として不十分である。

【0004】

【特許文献 1】

特開昭 57-93352 号公報

【特許文献 2】

特開平 7-92727 号公報

【特許文献 3】

特開平 9-218529 号公報

【0005】

**【発明が解決しようとする課題】**

そこで、本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、その課題は、流動性に優れ、長期間使用しても画像濃度低下がないトナーを用いて、潜像担持体上の汚染をクリーニングして、画像上に白抜け、黒点の発生しないハーフトーン、ソリッド部の良好なベタ画像を得ることができるクリーニング方法を提供することを課題とする。また、流動性に優れ、長期間使用しても画像濃度低下がないトナーを用いて潜像担持体表面に強固に付着するシリカ等の添加剤を除去するクリーニング装置を提供することを課題としている。また、トナー形状を制御することで、クリーニング不良の発生を抑えることができるクリーニング方法を提供することを課題とする。

**【0006】**

10

さらに、潜像担持体表面に付着しているシリカ等の添加剤を除去するクリーニング装置を備えることで、感光体の寿命の延ばしたプロセスカートリッジを提供することを課題としている。また、乾式粉碎法又は湿式重合法による小粒径トナーを使用する場合であっても、潜像担持体表面に付着しているシリカ等の添加剤を除去するクリーニング装置を備えることで、ソリッド部に白抜け、黒点の発生しない高品位の画像を得ることができる画像形成装置を提供することを課題としている。

**【0007】****【課題を解決するための手段】**

上記課題を解決するために、請求項1に記載の発明は、潜像担持体上に担持されるトナーをクリーニングブレードでクリーニングするクリーニング方法において、前記トナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤からなり、トナー母体粒子に添加する添加剤の遊離率が1～20%であり、前記クリーニングブレードは、第1及び第2クリーニングブレードの2つでクリーニングするクリーニング方法である。

20

請求項2に記載の発明は、請求項1に記載のクリーニング方法において、前記第2クリーニングブレードは、前記第1クリーニングブレードより硬度が高く、かつ、当接圧が大きいクリーニング方法である。

請求項3に記載の発明は、請求項1又は2に記載のクリーニング方法において、前記第2クリーニングブレードは、研磨剤を含有するクリーニング方法である。

請求項4に記載の発明は、請求項1又は2に記載のクリーニング方法において、前記第2クリーニングブレードは、潤滑剤を含有するクリーニング方法である。

30

**【0008】**

請求項5に記載の発明は、請求項1ないし4のいずれかに記載のクリーニング方法において、トナー母体粒は、少なくとも結着樹脂と着色剤と離型剤とを溶融混練し、乾式で粉碎され、トナーの体積平均粒径が、3～10 $\mu$ mの範囲にあるクリーニング方法である。

請求項6に記載の発明は、請求項5に記載のクリーニング方法において、前記トナーは、体積平均粒径と個数平均粒径との比( $D_v/D_n$ )が、1.05～1.50の範囲にあるクリーニング方法である。

請求項7に記載の発明は、請求項5又は6に記載のクリーニング方法において、トナー母体粒子が、平均円形度が0.90～0.99の範囲にあるクリーニング方法である。

**【0009】**

40

請求項8に記載の発明は、請求項1ないし4のいずれかに記載のクリーニング方法において、トナー母体粒子が、少なくとも窒素原子を含む官能基を有するプレポリマー、ポリエステル、着色剤、離型剤からなるトナー組成物を水系媒体中で樹脂微粒子の存在下で分散させ、重付加反応させるトナーであって、トナーの体積平均粒径が、3～10 $\mu$ m範囲にあるクリーニング方法である。

請求項9に記載の発明は、請求項8に記載のクリーニング方法において、前記トナーは、トナー表面とトナー内部で窒素原子の濃度に分布があり、トナー表面がトナー全体より窒素濃度が高く分布しているクリーニング方法である。

請求項10に記載の発明は、請求項8又は9に記載のクリーニング方法において、前記トナーはトナー及び添加剤と同極性の荷電制御剤を含有し、かつ、該荷電制御剤はトナー表

50



面に存在する荷電制御剤とトナー全体に存在する荷電制御剤との重量比が100～1,000で分布しているクリーニング方法である。

請求項11に記載の発明は、請求項8ないし10のいずれかに記載のクリーニング方法において、前記トナーは、体積平均粒径と個数平均粒径との比( $D_v/D_n$ )が、1.00～1.40の範囲にあるクリーニング方法である。

請求項12に記載の発明は、請求項8ないし11のいずれかに記載のクリーニング方法において、前記トナーが紡錘形状であるクリーニング方法である。

請求項13に記載の発明は、請求項8ないし12のいずれかに記載のクリーニング方法において、前記トナーは紡錘形状であって、長軸 $r_1$ と短軸 $r_2$ との比( $r_2/r_1$ )が0.5～0.8で、厚さ $r_3$ と短軸 $r_2$ との比( $r_3/r_2$ )が0.7～1.0で表されるクリーニング方法である。 10

請求項14に記載の発明は、請求項8ないし13のいずれかに記載のクリーニング方法において、トナー母体粒子が、平均円形度が0.90～1.00の範囲にあるクリーニング方法である。

請求項15に記載の発明は、請求項8ないし14のいずれかに記載のクリーニング方法において、前記トナーは、平均円形度のうち $SF-1$ が120～180の範囲にあり、 $SF-2$ が120～190の範囲にあるクリーニング方法である。

請求項16に記載の発明は、請求項1ないし15のいずれかに記載のクリーニング方法において、前記トナーは、母体粒子に外添される添加剤がシリカ及び／又はチタニアであるクリーニング方法である。 20

#### 【0010】

請求項17に記載の発明は、潜像担持体上に担持されるトナーを清掃するクリーニング部材を配設するクリーニング装置において、前記クリーニング装置は、請求項1ないし16に記載のいずれかの方法で潜像担持体上のトナーをクリーニングするクリーニング装置である。

請求項18に記載の発明は、潜像担持体と、潜像担持体上に担持されるトナーを清掃するクリーニング手段とを少なくとも含んで一体に支持され、画像形成装置に本体に着脱自在に形成されるプロセスカートリッジにおいて、前記プロセスカートリッジは、請求項17に記載のクリーニング装置が配置されているプロセスカートリッジである。

請求項19に記載の発明は、潜像を形成する潜像担持体と、潜像担持体表面に均一に帯電を施す帯電手段と、帯電した潜像担持体表面に画像データに基づいて露光し、潜像を書き込む露光手段と、潜像担持体表面に形成された潜像にトナーを供給し、可視像化する現像手段と、潜像担持体表面の可視像を記録紙に転写する転写手段と、転写後の潜像担持体表面をクリーニングするクリーニング手段とを備える画像形成装置において、前記画像形成装置は、クリーニング装置が請求項17に記載のクリーニング装置を配置する画像形成装置である。 30

#### 【0011】

##### 【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

図1は、本発明のクリーニング装置を装着した潜像担持体周囲の構成を示す概略図である。 40

。潜像担持体である感光体1の周囲は、帯電装置2、図示しない露光装置3、現像装置4、転写装置6、定着装置7及びクリーニング装置8が配置されている。

感光体1は、光導電性を有するアモルファスシリコン、アモルファスセレン等の非晶質金属、ビスアゾ顔料、フタロシアニン顔料等の有機化合物を用いることができる。環境及び使用後の後処理を考慮すると、有機化合物による感光体を用いることが好ましい。

帯電装置2は、コロナ方式、ローラ方式、ブラシ方式、ブレード方式のいずれであってもよく、ここでは、ローラ方式の帯電装置2を示す。帯電装置2は、帯電ローラ2a、帯電ローラ2aを清掃するために当接されているクリーニングパッド2b、帯電ローラ2aに接続される図示しない電源を備える。帯電ローラ2aに高電圧を印加して、曲率を有する 50

帯電ローラ 2 a と感光体 1 との間に所定の電圧を印加し、感光体 1 との間でコロナ放電を発生させて感光体 1 の表面を一様に帯電するものである。

露光装置 3 は、読取装置内のスキャナーで読み取ったデータ及び、図示しない P C 等外部より送られた画像信号を変換し、ポリゴンモータでレーザー光 3 a をスキャンさせミラーを通して読み取られた画像信号を基に感光体 1 上に静電潜像を形成する。

#### 【0012】

現像装置 4 は、現像剤を担持して感光体 1 に供給する現像剤担持体と、トナー供給室等を備える。感光体 1 と微小間隔をおいて配置された円筒状の現像剤担持体と、現像剤担持体上の現像剤量を規制する現像剤規制部材とを有している。現像剤担持体は、回転可能に支持された中空円筒状の現像剤担持体と、現像剤担持体の内部にこれと同軸に固設されたマ  
グネットロールとを備えており、現像剤担持体の外周面に現像剤を磁氣的に吸着して搬送  
10 することができるようにになっている。現像剤担持体は導電性で、非磁性部材で構成されており、現像バイアスを印加するための電源が接続されている。現像剤担持体と感光体 1 との間には、電源から電圧が印加され、現像領域に電界が形成される。

転写装置 6 は、転写ベルト 6 a と転写バイアスローラ 6 b とテンションローラ 6 c から構成されている。転写バイアスローラ 6 b は、鉄、アルミ、ステンレス等の芯金表面に弾性層を設けて構成する。転写バイアスローラ 6 b には、記録紙を感光体 1 に密着させるために、感光体 1 側に必要な圧力がかけられる。転写ベルト 6 a は、基材として耐熱性の材料を種々選択する事で効果が得られ、例えばシームレスのポリイミドフィルムで構成すること  
20 ができる。その外側には、フッ素樹脂層を設ける構成とすることができる。又、必要に応じてポリイミドフィルムの上にシリコンゴム層を設け、その上にフッ素樹脂層を設けてもよい。転写ベルト 6 a の内側には、転写ベルト 6 a の駆動及び張架のためのテンションローラが設けられている。

定着装置 7 は、ハロゲンランプ等の加熱手段であるヒーターを有する定着ローラ 7 1 と、圧接される加圧ローラ 7 2 とを備えている。定着ローラ 7 1 は、芯金表面にシリコンゴム等の弾性層を 100 ~ 500  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 400  $\mu\text{m}$  の厚みに設け、更にトナーの粘性による付着を防止する目的で、フッ素樹脂等の離型性の良い樹脂表層が形成されている。樹脂表層は、P F A チューブ等で構成され、その厚みは機械的劣化を考慮して 10 ~ 50  $\mu\text{m}$  程度の厚みが好ましい。定着ローラ 7 1 の外周面には、図示しない温度検知手段が設けられ、定着ローラ 7 1 の表面温度を約 160 ~ 200  $^{\circ}\text{C}$  の範囲の中で、ほぼ一定に  
30 保つようにヒータ 7 4 が制御されている。加圧ローラ 7 2 は、芯金表面にテトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル (P F A)、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E) のようなオフセット防止層が被覆されている。定着ローラ 7 1 と同様に、芯金表面にシリコンゴム等の弾性層を設けてもよいし、ヒータ 7 3 を設けてもよい。

#### 【0013】

ここで、クリーニング装置 8 について詳細に説明する。クリーニング装置 8 は、第 1 クリーニングブレード 8 a、第 2 クリーニングブレード 8 b、トナー回収羽根 8 d、トナー回収コイル 8 c、図示されないトナー回収ボックスを備える。

第 1 クリーニングブレード 8 a は、転写後に残留する感光体 1 上のトナーを除去する。第 1 クリーニングブレード 8 a の材質は、フッ素ゴム、シリコンゴム、ウレタンゴム等の  
40 弾性体を用いる。特に、ウレタンゴムが、耐摩耗性、耐オゾン性、耐汚染性の観点から好ましい。第 1 クリーニングブレード 8 a の硬度 (J I S - A) は、65 ~ 85 度の範囲が好ましい。硬度が 65 未満ではクリーニングブレードの変形が大きくトナー等のクリーニングが困難になり、硬度が 85 を越えると硬度が高くブレード先端の欠けが発生しやすくなる。第 1 クリーニングブレード 8 a は、厚さが 0.8 ~ 3.0 mm で、突き出し量が 3 ~ 15 mm の範囲にあることが好ましい。また、当接角度は、当接位置の接線から 5 ~ 25 度の範囲になることが好ましい。当接角度が 5 度未満ではトナーのすり抜けによるクリーニング不良が発生しやすく、25 度を越えるとクリーニング時にブレードめくれが生じることがある。また、第 1 クリーニングブレード 8 a の感光体 1 への食い込み量は、0.2 ~ 1.5 mm の範囲にあることが好ましい。0.2 mm 未満では、クリーニングブレード  
50

ドと感光体の接触する面積が小さく、トナーがすり抜けるクリーニング不良が生じ、1.5 mmを越えると感光体との摩擦力が大きくなりブレードめくれ、ビビリ等のクリーニング不良が生ずる。

第1クリーニングブレード8 aの当接圧は、10～60 gf/cmの範囲にあることが好ましい。当接圧が10 gf/cm未満では2 μm未満のトナーのクリーニングが困難で感光体上に残留するトナーが生じる。60 gf/cmを越えるとクリーニングブレード先端がめくれたり、バウンディングしやすくなって、クリーニング性が低下する。

#### 【0014】

図2は、本発明の一実施形態であるクリーニング方法に用いる第2クリーニングブレードの構造を示す概略図である。

10

第2クリーニングブレード8 bは、感光体1の回転方向に対して第1クリーニングブレード8 aより下流側に設けられ、主に、感光体1表面を研磨しつつ、感光体1上に付着する付着物を除去する。しかし、第1クリーニングブレード8 aのみでは感光体1表面に付着した添加剤、帯電生成物を完全に除去することができない。第1クリーニングブレード8 aの研磨力をさらに大きくするために、表面硬度、当接圧、ゴム硬度を大きくすると、ブレードめくれ、ブレードの振動であるバウンディングが発生し、クリーニング不良が生ずる。そこで、第2クリーニングブレード8 bを設け、除去しきれない感光体1上の添加剤等を除去するため第1クリーニングブレード8 aより下流側に配設する。

感光体1をクリーニングブレード自身で研磨し、かつ、感光体1上に強く付着したシリカ等を除去するために、第2クリーニングブレード8 bの硬度を第1クリーニングブレード8 aより高くする。第2クリーニングブレード8 bの材質は、第1クリーニングブレード8 aの材質と同じものを用いることができるが、異なる材質であってもよい。これで、第1クリーニングブレード8 aで除去できなかった感光体1表面の付着物を除去する。このために、少なくとも硬度は65度以上が好ましい。

20

#### 【0015】

第2クリーニングブレード8 bは、厚さが0.8～3.0 mmで、突き出し量が3～15 mmの範囲にあることが好ましい。厚さは、第1クリーニングブレード8 aより薄いことが好ましい。薄くすることで、当接圧を高くすることができる。

また、感光体1をクリーニングブレードと感光体1の間に挟持されるトナーで研磨するために、第2クリーニングブレード8 bの当接圧は、10～60 gf/cmが好ましい。当接圧が10 gf/cm未満では研磨性が小さく、強固に感光体1に付着しているシリカ等の付着物を除去することができない。60 gf/cmを越えると、クリーニングブレード先端が削れやすくなり耐久性が低下し、また、第1クリーニングブレード8 aでクリーニングされた後であるために第2クリーニングブレード8 bに挟持されるトナーが少なく、摩擦力が高くなりすぎブレードめくれが発生する。

30

#### 【0016】

また、第2クリーニングブレード8 bは、図2に示すように、ブレード母体層8 b<sub>1</sub>と研磨剤粒子含有層8 b<sub>2</sub>との2層構造からなるブレードであってもよい。ブレード母体層8 b<sub>1</sub>は、ゴム、樹脂、金属等の材質によって構成される。中でも、第1クリーニングブレードと同様、ゴムが好ましく用いられ、特にウレタンゴムが好ましい。研磨剤粒子含有層8 b<sub>2</sub>は、上記に示したゴムに研磨剤粒子を分散させて形成される。

40

研磨剤粒子としては、窒化珪素等の窒化物、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、マイカ、珪酸カルシウム等の珪酸塩、炭酸カルシウム、石膏等の石灰質物質、炭化珪素、炭化ホウ素、炭化タンタル、炭化チタン、炭化アルミニウム、炭化ジルコニウム等の炭化物、酸化セリウム、酸化クロム、酸化チタン、酸化アルミニウム等の酸化物が挙げられる。この中でも、研磨力に優れている酸化セリウムが好ましい。2層構造を有する第2クリーニングブレード8 bは、研磨剤粒子含有層8 b<sub>2</sub>が形成する研磨面を感光体1と当接させて設置される。第1クリーニングブレード8 aは、主として感光体1上の転写残トナーや紙粉の除去を行う。第2クリーニングブレード8 bは、トナーから脱離した無機微粒子を主成分とする感光体1上の付着物質や、フィルミング物質等を、研磨面で削り取るようにし

50



て除去する。また、第1クリーニングブレード8aから漏れたトナーや紙粉等も同時に除去する。

#### 【0017】

また、第2クリーニングブレード8bは、ブレード母体層8b<sub>1</sub>と潤滑剤粒子含有層8b<sub>2</sub>との2層構造を有する潤滑剤含有ブレードを用いることができる。ブレード母体層8b<sub>1</sub>、研磨剤粒子含有層8b<sub>2</sub>それぞれの厚みは任意に設定することができるが、潤滑剤粒子含有層8b<sub>2</sub>の厚みを第2クリーニングブレード8b全体の厚みの0.5%以上90%以下とすることが好ましい。潤滑剤粒子含有層8b<sub>2</sub>の厚みが0.5%未満であると、潤滑効果が十分に得られないため好ましくない。また、潤滑剤粒子含有層8b<sub>2</sub>はブレード母体層8b<sub>1</sub>に比べて強度が劣るため、潤滑剤粒子含有層8b<sub>2</sub>の厚みが90%を越えると第2クリーニングブレード8bが欠けやすくなる。 10

潤滑剤粒子は、ブレード表面にコートするのではなくブレードの中に分散させることで、潤滑剤粒子が剥がれ落ちたりせず、経時に渡り均一な潤滑剤塗布を維持することができる。潤滑剤粒子としては、脂肪酸金属塩、シリコンオイル、フッ素系樹脂等が挙げられ、これらは単独または2種類以上を混合して用いることができる。特にシリコンオイルが好ましく用いられる。潤滑剤粒子含有層12bに分散される潤滑剤粒子は、平均粒径が2μm以上30μm以下であることが好ましい。平均粒径が2μm未満では、粒子が細かすぎ、ゴム中での均一な分散が困難になったり、潤滑用ブレードとしての潤滑効果が十分に得られない。また、平均粒径が30μmを越えると、潤滑剤粒子部分から亀裂が生じたり、あるいは、感光体1の滑りが良くなり過ぎてクリーニング性が悪化したりする。 20

#### 【0018】

第1及び第2クリーニングブレード8a、8bの当接方式は、カウンター方式、トレーリング方式のいずれであってもよいが、カウンター方式が好ましい。カウンター方式の方が、比較的小さな力で大きなクリーニング力を得ることができる。第2クリーニングブレード8bは、トレーリング方式であってもよい。図2は、本発明のクリーニング装置8であって、第2クリーニングブレード8bをトレーリング方式にしたクリーニング装置8を装着した画像形成装置の感光体周囲の構成を示す概略図である。カウンター方式に比較してトレーリング方式にすると、残留トナーのクリーニング性は多少低下するが、感光体1との摩擦力が低下してブレードめくれが減少する。

#### 【0019】

また、この画像形成装置には、磁性キャリアとトナーから成る二成分現像剤、磁性又は非磁性一成分現像剤いずれでもよく、ここに用いるトナー母体粒子が溶融混練された後乾式粉碎法によるものであっても、溶媒中の湿式重合法によるもののいずれであってもよい。トナーは、少なくとも結着樹脂と着色剤により形成されるトナー母体粒子と添加剤とを有している。この添加剤がトナー母体粒子表面から離れて遊離している割合（トナーの遊離率）は、1.0～20%の範囲にあることがよい。トナー母体粒子に添加される添加剤としては、シリカ（SiO<sub>2</sub>）、チタニア（TiO<sub>2</sub>）、アルミナ（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、酸化セリウム（CeO<sub>2</sub>）等の酸化物、窒化珪素（SiN）、窒化アルミナ（AlN）、窒化硼素（NB）等の窒化物、炭化チタン（TiC）等の炭化物の粒子を用いることができる。添加剤としては、シリカ、チタニアが好ましく、これらを併用するものであってもよい。シリカの具体例としては、コロイダルシリカ微粉末AEROSIL TT600（日本アエロジル社製）等、チタニアの具体例としては、チタニアCR-EL（石原産業社製）等が挙げられる。 40

#### 【0020】

トナーは、結着樹脂等のトナーのみでシリカ又はチタニアの添加剤を有しない場合は流動性が低く、トナー補給がスムーズに行われず現像剤のトナー濃度が低下するために画像濃度が低下したり、現像装置内での磁性キャリアとの混合が十分に行われず帯電量が不十分で地汚れが生ずるなどの現像障害となることがある。これらのシリカ又はチタニアは、粒子径が細かいことからトナー表面に存在して、いわばコロのような作用でトナーの流動性、混合性を高めることができる。また、シリカ等は粒子径が細かく表面積が大きいために 50

、高い帯電量を有しており、トナー表面にシリカ等を存在させることでトナー自体の帯電量を高くすることができる。したがって、シリカ又はチタニアの種類、添加量でトナーの流動性、帯電量の調整をすることができる。しかしながら、このシリカ等がトナー内部に埋没してトナー表面に存在しないとトナーの流動性、帯電量に寄与しない。また、逆に、トナー表面に多く存在すると、お互いに反発して一部のシリカ等はトナー表面から遊離することがある。特に、感光体上のトナーを転写する場合に、トナーのみが転写されてシリカ等が残留することがある。また、現像装置内で遊離して浮遊したトナーが感光体に電界の力で付着することがある。この感光体上のシリカ等は、帯電装置により電荷が付与されることで感光体に強く付着し、さらに、クリーニング装置のクリーニングブレード、転写ローラの押圧力等で感光体に押し込められて埋没し、そこを基点として結着樹脂、離型剤等が付着して成長し、感光体上に黒点を形成する。この黒点は、電氣的に絶縁性のために帯電装置により帯電し、レーザー光等の露光によっても電荷が消滅しないためにポジポジ型のプリンタ等の画像形成装置では画像上に白地の非画像部で黒点として表れ、アナログの複写機のようなネガーポジ型の画像形成装置ではベタ画像で白抜けとなって表れる。ここでは、磁性キャリアと混合される前のトナーにおけるシリカ等の遊離率を一定の範囲にすることが好ましい。この範囲を超えると、感光体上に付着するシリカ等が多くなってクリーニング装置では除去しきれなくなり、黒点等の現像障害が生ずる。

#### 【0021】

シリカ又はチタニアの遊離率は、それぞれの構成元素であるSi原子、Ti原子の量をパーティクルアナライザーにより測定して、全体に対する比を求めて容易に算出することが可能である。具体的には、パーティクルアナライザー（pt1000：横河電機株式会社製）で、Heマイクロ波誘導プラズマ（He-MIP）を微粒子に導入し、微粒子はプラズマ中で蒸発、原子価の過程を経て励起され、この励起に伴う発光スペクトルを利用して元素の定性を行うことで微粒子を1個ずつ測定し、微粒子1個の組成と粒径、個数、粒子質量を同時に得る。C原子を基準としたSi原子、Ti原子の発光の同期性を以下の式に当てはめて遊離率を求める。

#### 【0022】

##### <測定条件>

\*一回の測定におけるC検出数：500～1500

\*ノイズカットレベル：1.5以下

\*ソート時間：20 digits

\*ガス：O<sub>2</sub> 0.1%、Heガス

\*分析波長：

Si原子：288.160 nm

Ti原子：334.900 nm

C原子：247.860 nm

\*使用チャンネル：

Si原子：1又は2

Ti原子：1又は2

C原子：3又は4

#### 【0023】

これらの測定から、以下の式により遊離率を求める。

Si原子の遊離率 = (C原子と同時に発光しなかったSi原子のカウント数) / (C原子と同時に発光したSi原子のカウント数 + C原子と同時に発光しなかったSi原子のカウント数) × 100……式(1)

Ti原子の遊離率 = (C原子と同時に発光しなかったTi原子のカウント数) / (C原子と同時に発光したTi原子のカウント数 + C原子と同時に発光しなかったTi原子のカウント数) × 100……式(2)

#### 【0024】

シリカ又はチタニアのトナーにおける遊離率は、0.5～20%の範囲にあることが良く

、遊離率が20%を越えると、シリカ等が感光体に多く付着し、黒点等の基点の数が多くなって2つのクリーニングブレードで除去することができない。遊離率が0.5%未満では、シリカ等の基点が少なく、1つのクリーニングブレードで除去することができるため、感光体の膜が研磨されることを考慮すると2つのクリーニングブレードでは感光体の寿命が短くなる。

なお、シリカ又はチタニアの全量は、種々の方法があるが、蛍光X線分析法で求めるのが一般的である。すなわち、所定量のシリカ又はチタニアを添加したトナーにおいて、蛍光X線分析法で検量線を作成し、この検量線を用いてトナー中のシリカ又はチタニアの量を蛍光X線分析法で求める。

#### 【0025】

10

また、少なくともシリカ又はチタニアのいずれかが有機系シラン化合物で表面処理を施されて疎水化されていることが好ましい。親水性のままでは、環境による帯電性が大きく変化するために、トナー帯電量の変動が大きくなる。このために、高湿下では帯電量が低下し転写時に電界によって作用する力が低下し感光体上に残留しやすい。また、低湿下では表面抵抗が大きくなり絶縁性が高くなって帯電量が大きくなり、トナー表面での添加剤同士の反発が大きくなり遊離しやすくなる。

有機系シラン化合物で表面処理を施したシリカを用いる場合には、シリカに対する有機系シラン化合物の処理量が、シリカに対して30wt%以下であることが好ましい。また、有機系シラン化合物で表面処理を施したチタニアを用いる場合にも、チタニアに対する有機系シラン化合物の処理量が、チタニアに対して35wt%以下であることが好ましい。これは、一般にシリカやチタニアの大部分は一次粒子として存在しているが、シリカの場合は、有機系シラン化合物の処理量が30wt%を超えると、チタニアの場合は、35wt%を超えると、数個～数百個からなる凝集体が多く発生する。これらの凝集体は、トナー母体と添加剤の混合時においてもほぐれずに残ってしまい、十分な流動性が得られなくなる原因となりかねない。その上、帯電が不均一となり、トナー飛散、地汚れ等が発生する原因となりかねない。

20

#### 【0026】

表面処理に用いられる有機シラン化合物として具体的には、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルジクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ブロムメチルジメチルクロロシラン、 $\alpha$ -クロロエチルトリクロロシラン、 $p$ -クロロエチルトリクロロシラン、クロルメチルジメチルクロロシラン、クロルメチルトリクロロシラン、 $p$ -クロロフェニルトリクロロシラン、3-クロロプロピルトリクロロシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメトキシシラン、ビニルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシ)シラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジビニルジクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、オクチルトリクロロシラン、デシルトリクロロシラン、ノニルトリクロロシラン、(4- $t$ -プロピルフェニル)トリクロロシラン、(4- $t$ -ブチルフェニル)トリクロロシラン、ジペンチルジクロロシラン、ジヘキシルジクロロシラン、ジオクチルジクロロシラン、ジノニルジクロロシラン、ジデシルジクロロシラン、ジドデシルジクロロシラン、ジヘキサデシルジクロロシラン、(4- $t$ -ブチルフェニル)オクチルジクロロシラン、ジオクチルジクロロシラン、ジデセニルジクロロシラン、ジノネニルジクロロシラン、ジ-2-エチルヘキシルジクロロシラン、ジ-3, 3-ジメチルペンチルジクロロシラン、トリヘキシルクロロシラン、トリオクチルクロロシラン、トリデシルクロロシラン、ジオクチルメチルクロロシラン、オクチルジメチルクロロシラン、(4- $t$ -プロピルフェニル)ジエチルクロロシラン、イソブチルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、トリメトキシ(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)シラン、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサエチルジシラザン、ジエチルテトラチルジシラザン、ヘキサフェニルジシラザン、ヘキサトリルジシラザン等が挙げられる。その他、各種ポリシロキサンや有機系チタン化合物、有機系アルミニウム化合物も使用可能である。

30

40

50



表面処理されたシリカとして具体的は、HDK H 2000、HDK H 2000/4、HDK H 2050EP、HVK21（以上ヘキスト社製）やR972、R974、RX200、RY200、R202、R805、R812（以上日本アエロジル社製）、TS720（キャボット社製）がある。

【0027】

また、表面処理されたチタニアとして具体的には、アナターゼ型やルチル型の結晶性のものや無結晶性のものを使用することができ、T-805（日本アエロジル社製）やルチル型としてMT150AI、MT150AFM（以上テイカ社製）やSTT-30A、STT-30A-FS（チタン工業社製）等がある。

シリカは、流動性付与の点から、平均一次粒子径が $0.03\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。平均一次粒子径が $0.03\mu\text{m}$ より大きいと流動性不良によりトナー帯電が不均一となり、トナー飛散や地汚れが発生しやすくなる。また、チタニアは、平均一次粒子径が $0.2\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。併用して用いる平均一次粒子径が $0.03\mu\text{m}$ 以下のシリカにより、ある程度の流動性が得られるが、それでも、平均一次粒子径が $0.2\mu\text{m}$ より大きいチタニアを用いると、平均一次粒子径の大きいシリカを用いた場合と同様に、流動性不良によりトナー帯電が不均一となり、トナー飛散や地汚れが発生しやすくなる。

【0028】

そして、シリカとチタニアの添加量の比は、 $10:1\sim 1:10$ であることが好ましい。チタニア量の添加量が、シリカの添加量の $1/11$ より少ない場合には、長期の使用により帯電量が上昇する傾向があり、それにより、画像濃度の低下や、二成分系トナーとして磁性キャリアと共に用いる場合には、画像上にキャリア付着が発生しやすくなる。また、シリカの添加量が、チタニアの添加量の $1/11$ より少ない場合には、必ずしも満足な流動性が得られず、又、初期帯電量が高い場合でも径時の帯電量低下が大きいと、トナー飛散が発生しやすくなる。シリカとチタニアの添加量の総量は、トナー母体粒子に対して $0.2\sim 3.0\text{wt}\%$ である。添加量の総量が $0.2\text{wt}\%$ より少ないと、満足な流動性が得られにくい。 $3.0\text{wt}\%$ を超えると、添加剤がトナーから遊離しやすい。特に、二成分系トナーとして磁性キャリアと共に用いる場合には、遊離したチタニアが、キャリア表面を汚染しやすく、キャリア自身の帯電付与能を低下させたりして好ましくなく、又、この遊離したチタニアは、現像時に感光体表面上に飛びやすく、クリーニング不良の原因にもなりやすい。さらに、カラートナーとして用いる場合、チタニアが多く含有されていると、OHPの投影像にかげりが生じ、鮮明な像が得られない。

【0029】

ここで、用いられるトナーは、少なくとも結着樹脂と着色剤と離型剤とを溶融・混練し、空气中で粉碎される乾式トナーである。

以下、本発明のトナーの具体的な材料及び製造方法について説明する。結着樹脂としては、例えば、ビニル樹脂あるいはポリエステル樹脂あるいはポリオール樹脂が好ましく用いられる。ビニル樹脂としては、ポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロロメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニルなどがある。

## 【0030】

ポリエステル樹脂としては以下のA群に示したような2価のアルコールと、B群に示したような二塩基酸塩からなるものであり、さらにC群に示したような8価以上のアルコールあるいはカルボン酸を第三成分として加えてもよい。

A群として具体的には、エチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブテンジオール、1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン(2, 2)-2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3, 3)-2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2, 0)-2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2, 0)-2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどが挙げられる。

B群として具体的には、マレイン酸、フマル酸、メサコニン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、リノレイン酸、又はこれらの酸無水物又は低級アルコールのエステルなどが挙げられる。

C群として具体的には、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの3価以上のアルコール、トリメリト酸、ピロメリト酸などの3価以上のカルボン酸などが挙げられる。

また、ポリオール樹脂としては、エポキシ樹脂と2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物、もしくはそのグリシジルエーテルとエポキシ基と反応する活性水素を分子中に1個有する化合物と、エポキシ樹脂と反応する活性水素を分子中に2個以上有する化合物を反応してなるものなどがある。

その他にも必要に応じて、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、ブチラール樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂などの樹脂を混合して使用することもできる。

## 【0031】

また、トナーにおける着色剤としては、公知の着色剤を用いることができる。イエロー着色剤の具体例として、C. I. Pigment Yellow 1 (Symuler Fast Yellow GH, 大日本インキ社製)、C. I. Pigment Yellow 3 (Symuler Fast Yellow 10 GH, 大日本インキ社製)、C. I. Pigment Yellow 12 (Symuler Fast Yellow GF, 大日本インキ社製、イエロー152, 有本化学社製、ピグメントイエローGRT, 山陽色素社製、スミカプリントイエローST-O, 住友化学社製、ベンジジンイエロー1316, 野間化学社製、セイカファストイエロー2300, 大日精化社製、リオノールイエローGRT, 東洋インキ社製)、C. I. Pigment Yellow 13 (Symuler Fast Yellow GRF, 大日本インキ社製)、C. I. Pigment Yellow 14 (Symuler Fast Yellow 5GR, 大日本インキ社製)、C. I. Pigment Yellow 17 (Symuler Fast Yellow 8GR, 大日本インキ社製、リオノールイエローFGNT, 東洋インキ社製)などが挙げられる。

マゼンタ着色剤の具体例として、C. I. Pigment Red 5 (Symuler Fast Carmine FB, 大日本インキ社製)、C. I. Pigment Red 18 (Sanyo Toluidine Maroon Medium, 山陽色素社製)、C. I. Pigment Red 21 (Sanyo Fast Red GR, 山陽色素社製)、C. I. Pigment Red 22 (Symuler Fast Brill Scarlet BG, 大日本インキ社製)、C. I. Pigment Red 57 (Symuler Brill Carmine LB, 大日本インキ社製)、C. I. Pigment Red 81 (Symulex Rhodamine Y

Toner F, 大日本インキ社製)、C. I. Pigment Red 112 (Symuler Fast Red FGR, 大日本インキ社製)、C. I. Pigment Red 114 (Symuler Fast Carmine BS, 大日本インキ社製)、C. I. Pigment Red 122 (Fastogen Super Magenta REO2, 大日本インキ社製)などが挙げられる。

シアン着色剤の具体例として、C. I. Pigment Blue 15 (Fastogen Blue GS, 大日本インキ社製、Chromofine SR, 大日精化社製)、C. I. Pigment Blue 16 (Sumitone Cyanine Blue LG, 住友化学社製)、C. I. Pigment Blue 15:3 (Cyanine Blue G GK, 日本ビグメント社製、リオノールブルー FG7351, 東洋インキ社製)、C. I. Pigment Green 7 (Phthalocyanine Green 東京インキ社製)、C. I. Pigment Green 36 (Cyanine Green ZYL, 東洋インキ社製)などが挙げられる。

ブラック着色剤の具体例としては、カーボンブラック、スピリットブラック、アニワンブラック (C. I. Pigment Black 1) などが挙げられる。

着色剤の量としては結着樹脂100重量部に対して、0.1~15重量部が好ましく、特に0.15~9重量部が好ましい。本発明の電子写真用トナーには、必要に応じて、帯電制御剤、離型剤などの他の材料を添加することができる。

#### 【0032】

また、トナーには荷電制御剤をトナー母体に配合して内添させ、又はトナー母体と混合して外添させて用いることができる。荷電制御剤によって、現像システムに応じた最適の荷電量コントロールが可能となり、特に本発明では粒度分布と荷電量とのバランスを更に安定したものとするのが可能である。荷電制御剤の量としては、結着樹脂100重量部に対して、0.1~1.0重量部が好ましく、特に0.2~7重量部が好ましい。

トナーを正荷電性に制御するものとして、ニグロシン及び四級アンモニウム塩、イミダゾール金属錯体や塩類を、単独あるいは2種類以上組合わせて用いることができる。又、トナーを負荷電性に制御するものとしてサリチル酸金属錯体や塩類、有機ホウ素塩類、カリックスアレン系化合物などが用いられる。

#### 【0033】

また、定着時における定着部材からのトナーの離型性を向上させ、またトナーの定着性を向上させる点から、次のようなワックス類をトナー中に含有させることも好ましい。具体的には、パラフィンワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその誘導体、マイクロクリスタリンワックス及びその誘導体、フィッシュートロブシュワックス及びその誘導体、ポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス及びその誘導体などが挙げられ、誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物を含む。これらは、結着樹脂及び定着ローラー表面材質により選択される。これら離型剤の融点は65~90℃であることが好ましい。この範囲より低い場合には、トナーの保存時のブロッキングが発生しやすくなり、この範囲より高い場合には定着ローラー温度が低い領域でオフセットが発生しやすくなる。さらに、アルコール、脂肪酸、酸アミド、エステル、ケトン、硬化ひまし油及びその誘導体、植物系ワックス、動物系ワックス、鉱物系ワックス、ペトロラクタムなども利用できる。

#### 【0034】

また、トナーには、更に前記のシリカやチタニアのほかに、他の添加剤を含有させることもできる。このような添加剤としては、例えば、MgO、CuO、ZnO、SnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaO、CaO、K<sub>2</sub>O (TiO<sub>2</sub>)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2SiO<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>、BaSO<sub>4</sub>、MgSO<sub>4</sub>、MoS<sub>2</sub>、カーボンブラック、グラファイト、フッ化黒鉛などの無機微粉末、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリフッ化ビニリデンなどのポリマー微粉末などが挙げられ、これらの1種または2種以上をそのまま、または表面処理して用いることができる。

#### 【0035】



本発明のトナー母体粒子を製造する方法の一例としては、先ず、結着樹脂と着色剤としての顔料又は染料と離型剤、その他に荷電制御剤等をヘンシェルミキサーの如き混合機により十分に混合した後、バッチ式の2本ロール、バンバリーミキサーや連続式の2軸押出し機、例えば神戸製鋼所社製KTK型2軸押出し機、東芝機械社製TEM型2軸押出し機、KCK社製2軸押出し機、池貝鉄工社製PCM型2軸押出し機、栗本鉄工所社製KEX型2軸押出し機や、連続式の1軸混練機、例えばブッス社製コ・ニーダ等の熱混練機を用いて構成材料を良く混練し、冷却後、ハンマーミル等を用いて粗粉碎し、更にジェット気流を用いた微粉碎機や機械式粉碎機により微粉碎し、旋回気流を用いた分級機やコアンダ効果を用いた分級機により所定の粒度に分級してトナー母体粒子とする。ついで、トナー母体粒子と添加剤をヘンシェルミキサーの如き混合機により充分混合し、必要に応じて、250メッシュ以上の篩を通過させ、粗大粒し、凝集粒子を除去してトナーを製造する。

#### 【0036】

トナーのSi原子またはTi原子の遊離率は、トナー母体粒子と添加剤の攪拌時において攪拌羽根の形状、回転数、混合時間等を調整することにより行う。攪拌装置としては、高速混合機を用い具体的には、ヘンシェルミキサー（三井三池社製）、メカノフュージョンシステム（細川ミクロン社製）、メカノミル（岡田精工社製）等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。混合時において、凝集物が多い場合、添加剤に粗大粒子が含まれている場合、又、浮遊している添加剤量が多い場合には、混合後に数百 $\mu\text{m}$ 以下の目開きの篩を用いたり、分級を行うことにより、凝集物や添加剤の粗大粒子の除去を行うことができ、Si原子もしくはTi原子の遊離率を調整することができる。

#### 【0037】

トナーの粒径は、体積平均粒径で3～10 $\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。これよりも小粒径の場合には、添加剤を添加しても現像時に地汚れの原因となったり、流動性を悪化させ、トナーの補給やクリーニング性を阻害する。また、一定の現像性を得るために添加剤の量が多くなり、さらに、曲率が大きくなって添加剤が遊離しやすくなり、添加剤の遊離率が20%を超えることが多くなる。これよりも大粒径の場合には、画像中のチリや、解像性の悪化等が問題となる。また、大粒径になると流動性が良くなるために添加剤の添加量が少なくなるために、黒点の発生が少なくなる。

#### 【0038】

トナーの個数平均粒径と体積平均粒径の比( $D_v/D_n$ )は、1.05～1.50であることが好ましい。これは、本トナーを一成分系トナーとして、トナー搬送部材上にトナー薄層を形成する現像装置に用いる場合に、特に重要である。現像装置では、トナーに均一な帯電を持たせるために、トナー搬送部材表面のトナーの層厚は極力薄くする必要がある。ここで、 $D_v/D_n$ が、1.50より大きな場合にはトナー搬送部材に供給されるトナーに粒径選択が起こり、現像ホッパーに供給したトナーに比べ搬送部材に出現するトナーの粒子径が大幅に小さくなる。さらに現像を繰り返すにつれて、より小粒径のトナーから消費されていくため、次第にポッパー内及び搬送部材上へ出現するトナーの粒径が上昇しやすい。したがって初期と経時では、トナーの帯電性が異なり、連続複写後に、画像上に地汚れ、ボソツキ等が発生する様になり、特にカラートナーの場合には色調の変動が起こりやすい。

体積平均粒径／個数平均粒径が1.05より小さい場合には、製造上困難になる。分級機で分級する場合でも、完全に一定の粒径のトナーを選択して分級することは、困難である。また、分級を厳しく行くと生産のコストが大きくなるために、1.05以下では実用的ではない。

トナーの粒径は、コールターカウンターマルチサイザー（コールター社製）を用いて、測定するトナーの粒径に対応させて測定用穴の大きさが50、100 $\mu\text{m}$ のアーチャーを選択して用い、50、000個の粒子の粒径の平均を測定することによって行った。

#### 【0039】

また、トナーの平均円形度は0.90～0.99の範囲になることがよい。乾式粉碎で製造されるトナーは、熱的又は機械的に球形化处理する。熱的には、例えば、アトマイザー

などに熱気流とともにトナー母体粒子を噴霧することで球形化処理を行うことができる。また、機械的にはボールミル等の混合機に比重の軽いガラス等の混合媒体とともに投入して攪拌することで、球形化処理することができる。ただし、熱的球形化処理では凝集し粒径の大きいトナー母体粒子又は機械的球形化処理では微粉が発生するために再度の分級工程が必要になる。

トナーの平均円形度が0.90未満と低い場合は、満足した転写性又はチリのない高品位の画像が得られにくい。平均円形度が0.99を越えると、球形化処理に多くの時間が必要になり、また、分級で廃棄する量が増加して生産性が低くなり実用的ではない。

トナーの円形度は、光学的に粒子を検知して、投影面積の等しい相当円の周囲長で除した値である。具体的には、フロー式粒子像分析装置（FPIA-2100：東亜医用電子株式会社製）を用いて、容器中に予め不純固形物を除去した水100～150mL中に分散剤として界面活性剤を0.1～0.5mLを加え、さらに、測定資料を0.1～9.5g程度を加える。資料を分散した懸濁液を超音波分散器で約1～3分間分散処理を行い、分散液濃度を3,000～10,000個/ $\mu$ Lにしてトナーの形状及び分布を測定する。

#### 【0040】

なお、トナーを二成分現像剤として用いる場合、キャリアに用いる磁性材料は、鉄、マグネタイト、Mn、Zn、Cu等の2価の金属を含むフェライトであって、体積平均粒径20～100 $\mu$ mが好ましい。平均粒径が20 $\mu$ m未満では、現像時に感光体1にキャリア付着が生じやすく、100 $\mu$ mを越えると、トナーとの混合性が低く、トナーの帯電量が不十分で連続使用時の帯電不良等を生じやすい。磁性材料としては、Znを含むCuフェライトが飽和磁化が高く好ましいが、画像形成装置のプロセスにあわせて適宜選択することができる。磁性キャリアを被覆する樹脂としては、特に限定されないが、例えばシリコーン樹脂、スチレン-アクリル樹脂、含フッ素樹脂、オレフィン樹脂等がある。その製造方法は、コーティング樹脂を溶媒中に溶解し、流動層中にスプレーしコア上にコーティングしても良く、また、樹脂粒子を静電的に核粒子に付着させた後に熱溶解させて被覆するものであってもよい。被覆される樹脂の厚さは、0.05～10 $\mu$ m、好ましくは0.3～4 $\mu$ mがよい。

#### 【0041】

また、本発明のトナーは、トナー母体粒子が、少なくとも窒素原子を含む官能基を有するプレポリマー、ポリエステル、着色剤、離型剤からなるトナー組成物を水系媒体中で樹脂微粒子の存在下で分散させ、重付加反応させるものであってもよい。トナーは、着色剤と少なくともN（窒素）原子を含むポリエステルを主成分とし、荷電制御剤を含有してなるトナー母体粒子に、少なくともシリカ微粒子を外添してなるトナーであって、トナー表面がトナー内部より硬いトナーを用いる。

#### 【0042】

以下に、本発明の画像形成装置に用いるトナーの構成材料として結着樹脂と製造方法について説明する。他の構成材料は、上述した材料を用いることができる。

ポリエステルは、多価アルコール化合物と多価カルボン酸化合物との重縮合反応によって得られる。多価アルコール化合物（PO）としては、2価アルコール（DIO）および3価以上の多価アルコール（TO）が挙げられ、（DIO）単独、または（DIO）と少量の（TO）との混合物が好ましい。2価アルコール（DIO）としては、アルキレングリコール（エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオールなど）；アルキレンエーテルグリコール（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど）；脂環式ジオール（1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど）；ビスフェノール類（ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど）；上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど）付加物；上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド

など) 付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数 2 ~ 12 のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数 2 ~ 12 のアルキレングリコールとの併用である。3 価以上の多価アルコール (TO) としては、3 ~ 8 価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール (グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど) ; 3 価以上のフェノール類 (トリスフェノール PA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど) ; 上記 3 価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

#### 【0043】

多価カルボン酸 (PC) としては、2 価カルボン酸 (DIC) および 3 価以上の多価カルボン酸 (TC) が挙げられ、(DIC) 単独、および (DIC) と少量の (TC) との混合物が好ましい。2 価カルボン酸 (DIC) としては、アルケレンジカルボン酸 (コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など) ; アルケニレンジカルボン酸 (マレイン酸、フマル酸など) ; 芳香族ジカルボン酸 (フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など) などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数 4 ~ 20 のアルケニレンジカルボン酸および炭素数 8 ~ 20 の芳香族ジカルボン酸である。3 価以上の多価カルボン酸 (TC) としては、炭素数 9 ~ 20 の芳香族多価カルボン酸 (トリメリット酸、ピロメリット酸など) などが挙げられる。なお、多価カルボン酸 (PC) としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル (メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど) を用いて多価アルコール (PO) と反応させてもよい。

#### 【0044】

多価アルコール (PO) と多価カルボン酸 (PC) の比率は、水酸基 [OH] とカルボキシル基 [COOH] の当量比  $[OH] / [COOH]$  として、通常  $2 / 1 \sim 1 / 1$ 、好ましくは  $1.5 / 1 \sim 1 / 1$ 、さらに好ましくは  $1.3 / 1 \sim 1.02 / 1$  である。

多価アルコール (PO) と多価カルボン酸 (PC) の重縮合反応は、テトラブトキシチタネート、ジブチルチンオキサイドなど公知のエステル化触媒の存在下、 $150 \sim 280^\circ\text{C}$  に加熱し、必要により減圧としながら生成する水を留去して、水酸基を有するポリエステルを得る。ポリエステルの水酸基価は 5 以上であることが好ましく、ポリエステルの酸価は通常  $1 \sim 30$ 、好ましくは  $5 \sim 20$  である。酸価を持たせることで負帯電性となりやすく、さらには記録紙への定着時、記録紙とトナーの親和性がよく低温定着性が向上する。しかし、酸価が 30 を超えると帯電の安定性、特に環境変動に対し悪化傾向がある。

#### 【0045】

ポリエステルには、上記の重縮合反応で得られる未変性ポリエステルの他に、ウレア変性のポリエステルが好ましく含有される。ウレア変性のポリエステルは、上記の重縮合反応で得られるポリエステルの末端のカルボキシル基や水酸基等と多価イソシアネート化合物 (PIC) とを反応させ、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) を得、これとアミン類との重付加反応により分子鎖が伸長されて得られるものである。これにより、窒素原子を含む官能基を有するプレポリマーを得ることができる。

多価イソシアネート化合物 (PIC) としては、脂肪族多価イソシアネート (テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど) ; 脂環式ポリイソシアネート (イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど) ; 芳香族ジイソシアネート (トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど) ; 芳香脂肪族ジイソシアネート ( $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど) ; イソシアヌレート類; 前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの; およびこれら 2 種以上の併用が挙げられる。

#### 【0046】

多価イソシアネート化合物 (PIC) の比率は、イソシアネート基 [NCO] と、水酸基を有するポリエステルの水酸基 [OH] の当量比  $[NCO] / [OH]$  として、通常  $5 / 1 \sim 1 / 1$ 、好ましくは  $4 / 1 \sim 1.2 / 1$ 、さらに好ましくは  $2.5 / 1 \sim 1.5 / 1$



である。[NCO] / [OH] が5を超えると低温定着性が悪化する。[NCO] のモル比が1未満では、ウレア変性ポリエステルを用いる場合、そのエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) 中の多価イソシアネート化合物 (PIC) 構成成分の含有量は、通常0.5～40wt%、好ましくは1～30wt%、さらに好ましくは2～20wt%である。0.5wt%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、40wt%を超えると低温定着性が悪化する。

イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) 中の1分子あたりに含有されるイソシアネート基は、通常1個以上、好ましくは、平均1.5～3個、さらに好ましくは、平均1.8～2.5個である。1分子あたり1個未満では、ウレア変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。 10

#### 【0047】

次に、ポリエステルプレポリマー (A) と反応させるアミン類 (B) としては、2価アミン化合物 (B1)、3価以上の多価アミン化合物 (B2)、アミノアルコール (B3)、アミノメルカプタン (B4)、アミノ酸 (B5)、およびB1～B5のアミノ基をブロックしたもの (B6) などが挙げられる。

2価アミン化合物 (B1) としては、芳香族ジアミン (フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンなど)；脂環式ジアミン (4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど)；および脂肪族ジアミン (エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど) などが挙げられる。3価以上の多価アミン化合物 (B2) としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどが挙げられる。アミノアルコール (B3) としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン (B4) としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。アミノ酸 (B5) としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。B1～B5のアミノ基をブロックしたもの (B6) としては、前記B1～B5のアミン類とケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど) から得られるケチミン化合物、オキサゾリジン化合物などが挙げられる。これらアミン類 (B) のうち好ましいものは、B1およびB1と少量のB2の混合物である。 20 30

#### 【0048】

アミン類 (B) の比率は、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) 中のイソシアネート基 [NCO] と、アミン類 (B) 中のアミノ基 [NH<sub>x</sub>] の当量比 [NCO] / [NH<sub>x</sub>] として、通常1/2～2/1、好ましくは1.5/1～1/1.5、さらに好ましくは1.2/1～1/1.2である。[NCO] / [NH<sub>x</sub>] が2を超えたり1/2未満では、ウレア変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

また、ウレア変性ポリエステル中には、ウレア結合と共にウレタン結合を含有していてもよい。ウレア結合含有量とウレタン結合含有量のモル比は、通常100/0～10/90であり、好ましくは80/20～20/80、さらに好ましくは、60/40～30/70である。ウレア結合のモル比が10%未満では、耐ホットオフセット性が悪化する。 40

#### 【0049】

ウレア変性ポリエステルは、ワンショット法、などにより製造される。多価アルコール (PO) と多価カルボン酸 (PC) を、テトラブトキシチタネート、ジブチルチンオキサイドなど公知のエステル化触媒の存在下、150～280℃に加熱し、必要により減圧としながら生成する水を留去して、水酸基を有するポリエステルを得る。次いで40～140℃にて、これに多価イソシアネート (PIC) を反応させ、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) を得る。さらにこのポリエステルプレポリマー (A) にアミン類 (B) を0～140℃にて反応させ、ウレア変性ポリエステルを得る。 50

イソシアネート（P I C）を反応させる際、及びポリエステルプレポリマー（A）とアミン類（B）を反応させる際には、必要により溶剤を用いることもできる。使用可能な溶剤としては、芳香族溶剤（トルエン、キシレンなど）；ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）；エステル類（酢酸エチルなど）；アミド類（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど）およびエーテル類（テトラヒドロフランなど）などのイソシアネート（P I C）に対して不活性なものが挙げられる。

また、ポリエステルプレポリマー（A）とアミン類（B）との伸長反応には、必要により伸長停止剤を用い、得られるウレア変性ポリエステルの分子量を調整することができる。伸長停止剤としては、モノアミン（ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど）、およびそれらをブロックしたもの（ケチミン化合物）などが挙げら 10  
れる。

#### 【0050】

ウレア変性ポリエステルの重量平均分子量は、通常10,000以上、好ましくは20,000～100,000、さらに好ましくは30,000～1,000,000である。10,000未満では耐ホットオフセット性が悪化する。ウレア変性ポリエステル等の数平均分子量は、先の未変性ポリエステルを用いる場合は特に限定されるものではなく、前記重量平均分子量とするのに得やすい数平均分子量でよい。ウレア変性ポリエステルの単独で使用する場合は、その数平均分子量は、通常2,000～15,000、好ましくは2,000～10,000、さらに好ましくは2,000～8,000である。15,000を超えると低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が悪化する 20  
。

#### 【0051】

未変性ポリエステルとウレア変性ポリエステルとを併用することで、低温定着性およびフルカラー画像形成装置に用いた場合の光沢性が向上するので、ウレア変性ポリエステルの単独で使用するよりも好ましい。尚、未変性ポリエステルはウレア結合以外の化学結合で変性されたポリエステルを含んでもよい。

未変性ポリエステルとウレア変性ポリエステルとは、少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、未変性ポリエステルとウレア変性ポリエステルとは類似の組成であることが好ましい。

また、未変性ポリエステルとウレア変性ポリエステルの重量比は、通常20/80～95/5、好ましくは70/30～95/5、さらに好ましくは75/25～95/5、特に好ましくは80/20～93/7である。ウレア変性ポリエステルの重量比が5%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。 30

未変性ポリエステルとウレア変性ポリエステルとを含むバインダー樹脂のガラス転移点（T<sub>g</sub>）は、通常45～65℃、好ましくは45～60℃である。45℃未満ではトナーの耐熱性が悪化し、65℃を超えると低温定着性が不十分となる。

また、ウレア変性ポリエステルは、得られるトナー母体粒子の表面に存在しやすいため、公知のポリエステル系トナーと比較して、ガラス転移点が低くても耐熱保存性が良好な傾向を示す。 40

#### 【0052】

次に、溶媒中の湿式重合法によるトナーの製造方法について説明する。ここでは、好ましい製造方法について示すが、これに限られるものではない。

1) 着色剤、未変性ポリエステル、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー、離型剤を有機溶媒中に分散させトナー材料液を作る。

有機溶媒は、沸点が100℃未満の揮発性であることが、トナー母体粒子形成後の除去が容易である点から好ましい。具体的には、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを単独あるいは2種以上組合せ 50

て用いることができる。特に、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒および塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。有機溶媒の使用量は、ポリエステルプレポリマー100重量部に対し、通常0~300重量部、好ましくは0~100重量部、さらに好ましくは25~70重量部である。

#### 【0053】

2) トナー材料液を界面活性剤、樹脂微粒子の存在下、水系媒体中で乳化させる。水系媒体は、水単独でもよいし、アルコール(メタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコールなど)、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類(メチルセルソルブなど)、低級ケトン類(アセトン、メチルエチルケトンなど)などの有機溶媒を含むものであってもよい。

10

トナー材料液100重量部に対する水系媒体の使用量は、通常50~2,000重量部、好ましくは100~1,000重量部である。50重量部未満ではトナー材料液の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。2,000重量部を超えると経済的でない。また、水系媒体中の分散を良好にするために、界面活性剤、樹脂微粒子等の分散剤を適宜加える。

#### 【0054】

界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどのアニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの4級アンモニウム塩型のカチオン性界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ(アミノエチル)グリシン、ジ(オクチルアミノエチル)グリシンやN-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。

20

また、フルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量でその効果をあげることができる。好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数2~10のフルオロアルキルカルボン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホンルグルタミン酸ジナトリウム、3-[ $\omega$ -フルオロアルキル(C6~C11)オキシ]-1-アルキル(C3~C4)スルホン酸ナトリウム、3-[ $\omega$ -フルオロアルカノイル(C6~C8)-N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル(C11~C20)カルボン酸及び金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸(C7~C13)及びその金属塩、パーフルオロアルキル(C4~C12)スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-(2-ヒドロキシエチル)パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル(C6~C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル(C6~C10)-N-エチルスルホンルグリシン塩、モノパーフルオロアルキル(C6~C16)エチルリン酸エステルなどが挙げられる。

30

商品名としては、サーフロンS-111、S-112、S-113(旭硝子社製)、フロラードFC-93、FC-95、FC-98、FC-129(住友3M社製)、ユニダインドS-101、DS-102(ダイキン工業社製)、メガファックF-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833(大日本インキ社製)、エクトップEF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204、(トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-100、F150(ネオス社製)などが挙げられる。

40

#### 【0055】

また、カチオン性界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族1級、2級もしくは2級アミン酸、パーフルオロアルキル(C6~C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、商品名としてはサーフロンS-1

50



21 (旭硝子社製)、フロラードFC-135 (住友3M社製)、ユニダインDS-202 (ダイキン工業社製)、メガファックF-150、F-824 (大日本インキ社製)、エクトップEF-132 (トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-300 (ネオス社製)などが挙げられる。

#### 【0056】

樹脂微粒子は、水系媒体中で形成されるトナー母体粒子を安定化させるために加えられる。このために、トナー母体粒子の表面上に存在する被覆率が10～90%の範囲になるように加えられることが好ましい。例えば、ポリメタクリル酸メチル微粒子1 $\mu$ m、及び3 $\mu$ m、ポリスチレン微粒子0.5 $\mu$ m及び2 $\mu$ m、ポリ(スチレン-アクリロニトリル)微粒子1 $\mu$ m、商品名では、PB-200H (花王社製)、SGP (総研社製)、テクノポリマーSB (積水化成品工業社製)、SGP-3G (総研社製)、マイクロパール (積水ファインケミカル社製)等がある。

また、リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイト等の無機化合物分散剤も用いることができる。

#### 【0057】

上記の樹脂微粒子、無機化合物分散剤と併用して使用可能な分散剤として、高分子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させてもよい。例えばアクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -シアノアクリル酸、 $\alpha$ -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する(メタ)アクリル系単量体、例えばアクリル酸- $\beta$ -ヒドロキシエチル、メタクリル酸- $\beta$ -ヒドロキシエチル、アクリル酸- $\beta$ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸- $\beta$ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸- $\gamma$ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸- $\gamma$ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸-3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、またはビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの含窒素化合物、またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類などが使用できる。

#### 【0058】

分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。この中でも、分散体の粒径を2～20 $\mu$ mにするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常1,000～30,000rpm、好ましくは5,000～20,000rpmである。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常0.1～5分である。分散時の温度としては、通常、0～150℃(加圧下)、好ましくは40～98℃である。

#### 【0059】

3) 乳化液の作製と同時に、アミン類(B)を添加し、イソシアネート基を有するポリエ

ステルブレポリマー (A) との重付加反応を行わせる。この反応は、分子鎖の伸長を伴うため伸長反応とも呼ぶ。反応時間は、ポリエステルブレポリマー (A) の有するイソシアネート基構造とアミン類 (B) との反応性により選択されるが、通常 10 分～40 時間、好ましくは 2～24 時間である。反応温度は、通常、0～150℃、好ましくは 40～98℃である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

#### 【0060】

4) 反応終了後、乳化分散体 (反応物) から有機溶媒を除去し、洗浄、乾燥してトナー母体粒子を得る。有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に層流の攪拌状態で昇温し、一定の温度域で強い攪拌を与えた後、脱溶媒を行うことで紡錘形のトナー母体粒子が作製できる。また、分散安定剤としてリン酸カルシウム塩などの酸、アルカリに溶解可能な物を用いた場合は、塩酸等の酸により、リン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗するなどの方法によって、トナー母体粒子からリン酸カルシウム塩を除去する。その他酵素による分解などの操作によっても除去できる。

#### 【0061】

5) 上記で得られたトナー母体粒子に、荷電制御剤を打ち込み、ついで、シリカ微粒子、酸化チタン微粒子等の無機微粒子を外添させ、トナーを得る。荷電制御剤の打ち込み、及び無機微粒子の外添は、ミキサー等を用いた公知の方法によって行われる。これにより、小粒径であって、粒径分布のシャープなトナーを容易に得ることができる。さらに、有機溶媒を除去する工程で強い攪拌を与えることで、真球形状から紡錘形状の間の形状を制御することができる。さらに、表面のモフォロジーも滑らかなものから梅干形状の間で制御することができる。

#### 【0062】

このトナーの体積平均粒径は、3～10  $\mu\text{m}$  の範囲が好ましい。粒径が小さいほど、細線の再現性が高くなり、高品位な画質を得ることができる。3  $\mu\text{m}$  未満では液滴の形成が困難であり、10  $\mu\text{m}$  を越えると乾式粉碎法によるトナーの法が低コストになる。また、粒径分布は、体積平均粒径 ( $D_v$ ) と個数平均粒径 ( $D_n$ ) との比 ( $D_v/D_n$ ) が 1.00～1.40 であることが好ましい。粒径分布をシャープにすることで、帯電量分布が均一になり、地肌かぶりの少ない高品位な画像を得ることができ、また、転写率を高くすることができる。 $D_v/D_n$  が、1.40 を越えると帯電量分布も広がるために高品位な画像を得るのが困難になる。

#### 【0063】

また、トナーの形状は、紡錘形状であることが好ましい。図 3 は、本発明のトナー形状を示す模式図である。トナー形状が一定しない不定形又は扁平形状では粉体流動性が悪いことから、摩擦帯電が円滑に行えないために、画像上に地肌汚れ等の問題が発生しやすい。さらに、微小な潜像ドットを現像する際には、緻密で均一なトナー配置をとりにくいことから、ドット再現性に劣る。また、静電転写方式では、電気力線の影響を受けにくく、転写効率が劣る。トナーが真球に近い場合、粉体流動性が良すぎて、外力に対して過度に作用してしまうことから、現像及び転写の際に、ドットの外側にトナー粒子が飛び散りやすい。また、球形トナーでは、感光体上で転がりやすいために、感光体とクリーニング部材との間に潜り込みクリーニング不良となることが多い。

その点で、紡錘形状を有するトナーは、粉体流動性が適度に調節されているために、摩擦帯電が円滑に行われて地肌汚れを発生させることがなく、微小な潜像ドットに対して整然と現像され、その後、効率よく転写されてドット再現性に優れる。さらに、その際の飛び散りに対しては、粉体流動性が適度にブレーキをかけて飛び散りを防いでいる。また、紡錘形状のトナーは、球形トナーに比べて、転がる軸が限られていることから、クリーニング部材の下に潜り込むようなクリーニング不良が発生しにくい。

#### 【0064】

特に、紡錘形状であって、長軸  $r_1$  と短軸  $r_2$  との比 ( $r_2/r_1$ ) が 0.5～0.8 で、厚さ  $r_3$  と短軸  $r_2$  との比 ( $r_3/r_2$ ) が 0.7～1.0 の範囲にあることが一層好

ましい。長軸と短軸との比 ( $r_2/r_1$ ) が 0.5 未満では、真球形状から離れるためにクリーニング性が高いが、ドット再現性及び転写効率が劣るために高品位な画質が得られなくなる。

長軸と短軸との比 ( $r_2/r_1$ ) が 0.8 を越えると、球形に近づくために、低温低湿の環境下では特にクリーニング不良が発生することがある。また、厚さと短軸との比 ( $r_3/r_2$ ) が 0.7 未満では、扁平形状に近く、不定形トナーのように飛び散りは少ないが、球形トナーのような高転写率は得られない。特に、厚さと短軸との比 ( $r_3/r_2$ ) が 1.0 では、長軸を回転軸とする回転体となる。これに近い紡錘形状にすることで不定形・扁平形状でもなく真球状でもない形状であって、双方の形状が有する摩擦帯電性、ドット再現性、転写効率、飛び散りの防止性、クリーニング性の全てを満足させる形状となる。 10

なお、 $r_1$ 、 $r_2$ 、 $r_3$  は、走査型電子顕微鏡 (SEM) で、観察しながら、視野の角度を変えて写真を撮り、測定した。

#### 【0065】

また、トナー母体粒子が、平均円形度が 0.90～1.00 の範囲にあることが好ましく、より好ましくは平均円形度が 0.93～0.97 で、円形度が 0.94 未満のトナーの含有量が 10% 以下であることがよい。平均円形度が 0.90 未満では、球形からあまり離れた不定形のトナーでは転写が均一に行われないうえに記録紙に転写した際に細線の間でトナーが散ってしまい高品位の画像が得られない。

#### 【0066】

また、トナーは、円形度のうち形状係数  $SF-1$  が 100～180 の範囲にあり、形状係数  $SF-2$  が 100～190 の範囲にあることが好ましい。 20

図 4 は、形状係数  $SF-1$ 、形状係数  $SF-2$  と説明するためにトナーの形状を模式的に表した図である。形状係数  $SF-1$  は、トナー形状の丸さの割合を示すものであり、下記式 (3) で表される。トナーを 2 次元平面に投影してできる形状の最大長  $MXLNG$  の二乗を図形面積  $AREA$  で除して、 $100\pi/4$  を乗じた値である。

$$SF-1 = \{ (MXLNG)^2 / AREA \} \times (100\pi/4) \cdots \cdots \text{式 (3)}$$

$SF-1$  の値が 100 の場合トナーの形状は真球となり、 $SF-1$  の値が大きくなるほど不定形になる。

また、形状係数  $SF-2$  は、トナーの形状の凹凸の割合を示すものであり、下記式 (4) で表される。トナーを 2 次元平面に投影してできる図形の周長  $PERI$  の二乗を図形面積  $AREA$  で除して、 $100\pi/4$  を乗じた値である。 30

$$SF-2 = \{ (PERI)^2 / AREA \} \times (100\pi/4) \cdots \cdots \text{式 (4)}$$

$SF-2$  の値が 100 の場合トナー表面に凹凸が存在しなくなり、 $SF-2$  の値が大きくなるほどトナー表面の凹凸が顕著になる。

#### 【0067】

形状係数の測定は、具体的には、走査型電子顕微鏡 (S-800: 日立製作所製) でトナーの写真を撮り、これを画像解析装置 (LUSEX3: ニレコ社製) に導入して解析して計算した。

トナーの形状が球形に近くなると、トナーとトナー又は感光体との接触合点接触になるためにトナーの流動性が高くなり、お互いの吸着力が低下してし、流動性が良くなり、また、転写率が高くなる。しかし、吸着力が良くなって、クリーニングブレードと感光体の間隙に入り込んで、クリーニングブレードがトナーの上を容易に通過するようになる。したがって、トナーの形状係数  $SF-1$  と  $SF-2$  は 100 以上がよい。また、 $SF-1$  と  $SF-2$  が大きくなると、画像上にトナーが散ってしまい画像品位が低下する。このために、 $SF-1$  は 180 を越えない方が好ましく、 $SF-2$  は 190 を越えない方が好ましい。 40

#### 【0068】

また、このような湿式重合法では、さらに、離型剤をトナー表面に露出させずに、トナーの内側であってトナー表面近傍に優先的に分散させることができる。特に、トナー表面が 50



ら1  $\mu$ m内部までの領域に、離型剤の占める面積率が5～40%の範囲にあることが好ましい。これにより、軟化点が低く、柔らかい離型剤が磁性キャリアに移行し、トナーとの帯電性を阻害することを防止して現像剤の寿命を延ばすことができる。

トナー全体の硬さの分布は含まれる構成元素を分析することで把握することができる。ウレタン結合したポリエステル樹脂は、Nを多く含む方が硬くなり、これをXPS（X線光電子分光法）等で組成分布を測定して確認することができる。トナー表面を硬くすることで、長期間使用する場合であってもブロッキングすることを防止し、また、トナー粒子自体の流動性を良くすることで攪拌性・混合性を良くすることができる。さらに、トナー表面が硬いことは外添剤がトナー表面に埋め込まれにくくなることで、現像装置4内で長期間攪拌しても、トナーの流動性・帯電性が一定に保つことができる。また、内部の硬さを低くすることで、定着時における熱と圧力でトナー表面を破壊し、容易に変形させることで、離型剤を含むトナー内部を露出させ定着性を向上させることができる。

#### 【0069】

しかし、トナー表面が硬くなることで、外添剤の埋め込みが少なくなるが、外添剤がトナー表面から遊離しやすくなり、感光体1表面に埋め込まれたり又は強く付着する。この付着した外添剤が起点となって、トナーが付着し成長して、感光体1上に黒点を形成しやすくなる。したがって、このようなトナーを用いる画像形成装置では、クリーニング装置8に第1及び第2クリーニングブレード8a、8bを配設し、上述したように、第2クリーニングブレード8bの硬度を高くし及び/又は当接圧を強くすることで、第1クリーニングブレード8aで除去できなかった又は除去しきれなかった感光体1表面に埋め込まれたシリカを除去することができる。

#### 【0070】

また、本発明のトナーは、トナー表面に存在する荷電制御剤とトナー全体に存在する荷電制御剤との重量比が100～1,000である。トナーの母体粒子に荷電制御剤を混合・攪拌してトナー表面に存在させることができる。これも、XPS（X線光電子分光法）等で組成分布を測定して確認することができる。荷電制御剤としては、トナーの帯電極性と同一の極性を有する荷電制御剤を用いることが好ましい。これにより、トナー母体粒子の帯電性と外添剤の帯電性を同じにすることで、トナーの帯電立ち上がりを速くし、帯電量分布を狭くすることができる。これにより、画像形成装置においてトナー補給時のかぶり等を減少させて高品位の画像を得ることができる。しかし、トナー表面と外添剤が同一極性では、外添剤が反発して遊離しやすくなり、感光体1上に黒点を形成しやすくなるが、クリーニング装置8に第1及び第2クリーニングブレード8a、8bを配設し、感光体1表面に埋め込まれたシリカを除去することができる。

特に、本発明のトナーは、トナー表面をトナー内部より硬くする。溶融混練した後に乾式粉碎するトナーでは、トナーの硬さを傾斜させることは困難であるが、本発明に係る溶液内で重合する湿式重合トナーでは、傾斜構造を持たせることが容易にできる。

#### 【0071】

本発明のクリーニング装置8は、感光体上に担持されるトナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤からなり、トナー母体粒子に添加する添加剤の遊離率が1～20%であり、前記クリーニングブレードは、第1及び第2クリーニングブレード8a、8bの2つでクリーニングするクリーニング装置である。これにより、遊離するシリカ又はチタニア等の添加剤による画像欠陥の発生を防止し、高品位の画像を提供することができる。

#### 【0072】

本発明のプロセскарトリッジは、少なくとも、像担持体である感光体1と、感光体1上の担持されるトナーを除去するクリーニング装置8を一体に支持されて、画像形成装置本体に着脱自在に形成されるプロセскарトリッジにおいて、上述のクリーニング装置8を配置するものであってもよい。感光体1上の添加剤、帯電生成物により感光体1が汚染された場合に感光体上からこれらを除去し、黒点のある低品位の画像が形成されるのを防止することができ、感光体1の使用期間を延ばすことができる。

#### 【0073】

また、図5は、本発明の画像形成装置の構成を示す概略図である。本発明の画像形成装置は、潜像を形成する像担持体である感光体1と、感光体1表面に均一に帯電を施す帯電装置2と、帯電した感光体1表面に画像データに基づいてレーザ光3aを照射し、潜像を書き込む露光装置3と、感光体1表面に形成された潜像にトナーを供給し、可視像化する現像装置4と、感光体1表面の可視像を記録紙に転写する転写装置6と、転写後の感光体1表面をクリーニングするクリーニング装置8とを備える画像形成装置において、前記画像形成装置は、上述のクリーニング装置8を用いる。これにより、感光体1の寿命に至る前に、感光体1上の外添剤、帯電生成物により感光体1が汚染され、黒い点のある低品位の画像が形成されるのを防止することができる。

【0074】

10

【発明の効果】

以上説明したように、本発明のクリーニング方法では、トナー母体粒子に添加する添加剤の遊離率を1～20%にし、さらに、クリーニングブレードを2つ有するクリーニング方法で、黒い点のある低品位の画像が形成されるのを防止することができ、また、感光体のクリーニングブレードによる膜削れ量を少なくすることで寿命を延ばすことができる。

また、本発明のクリーニング装置では、黒点又は白抜け等の画像欠陥の発生を防止し、高品位の画像を提供することができる。

また、本発明のプロセカートリッジでは、感光体上に強固に付着したシリカ等の添加剤を除去して黒点のある低品位の画像が形成されるのを防止することができ、感光体の使用期間を延ばすことができる。

20

また、本発明の画像形成装置では、黒点等の画像欠陥の発生を防止して、高品位の画像を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のクリーニング装置を装着した潜像担持体周囲の構成を示す概略図である。

。

【図2】本発明の一実施形態であるクリーニング方法に用いる第2クリーニングブレードの構造を示す概略図である。

【図3】本発明のトナー形状を示す模式図である。

【図4】形状係数SF-1、形状係数SF-2と説明するためにトナーの形状を模式的に表した図である。

30

【図5】本発明の画像形成装置の構成を示す概略図である。

【符号の説明】

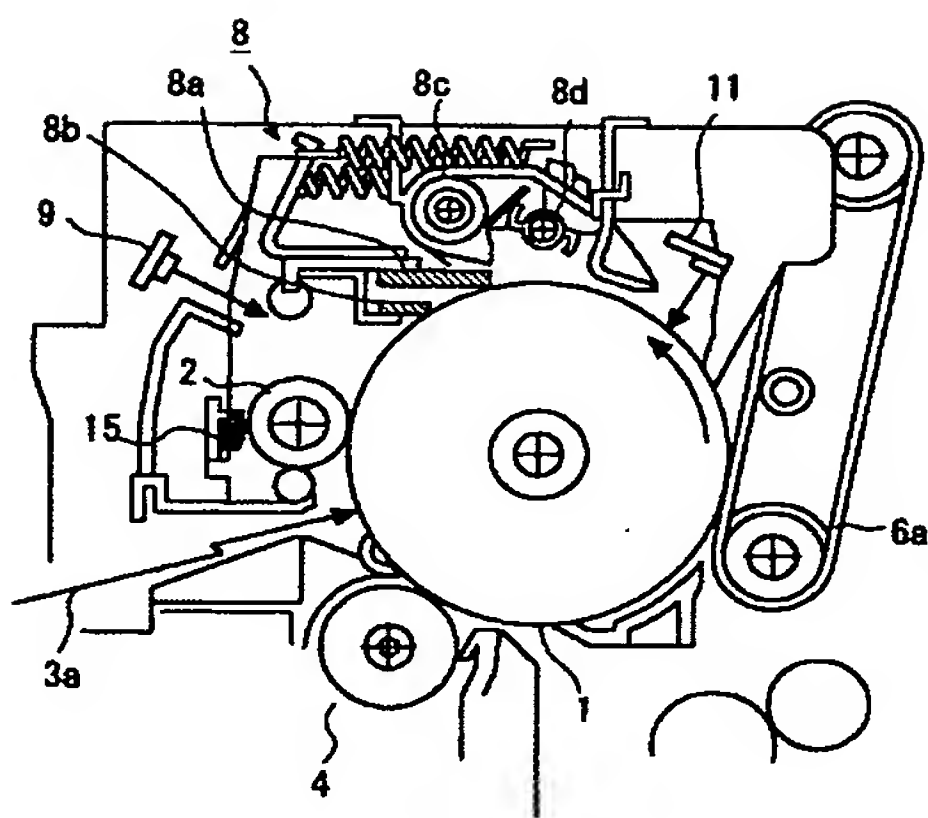
- 1 像担持体（感光体）
- 2 帯電装置
- 2a 帯電ローラ
- 2b クリーニングパッド
- 3 露光装置
- 3a レーザ光
- 4 現像装置
- 6 転写装置
- 6a 転写ベルト
- 6b 転写バイアスローラ
- 6c テンションローラ
- 7 定着装置
- 8 クリーニング装置
- 8a 第1クリーニングブレード
- 8b 第2クリーニングブレード
- 8b<sub>1</sub> ブレード母体層
- 8b<sub>2</sub> 研磨剤粒子含有層／潤滑剤粒子含有層
- 8c トナー回収コイル

40

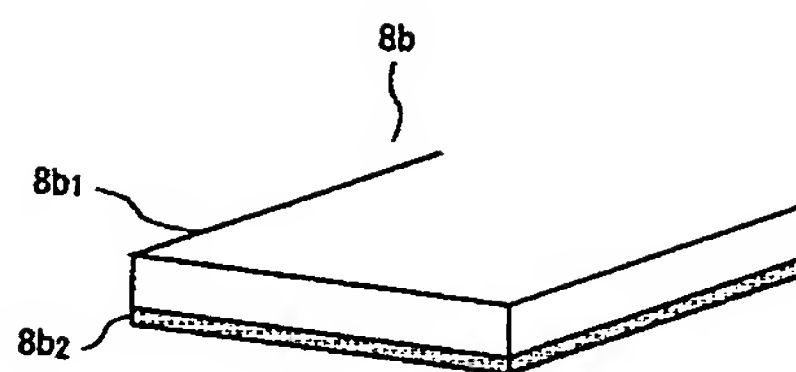
50

- 8 d トナー回収羽根
- 9 除電ランプ
- 10 転入入口ガイド
- 11 ドラム分離爪
- 20 離間手段
- 30 読取装置
- 40 画像形成部
- 50 給紙部

【図 1】

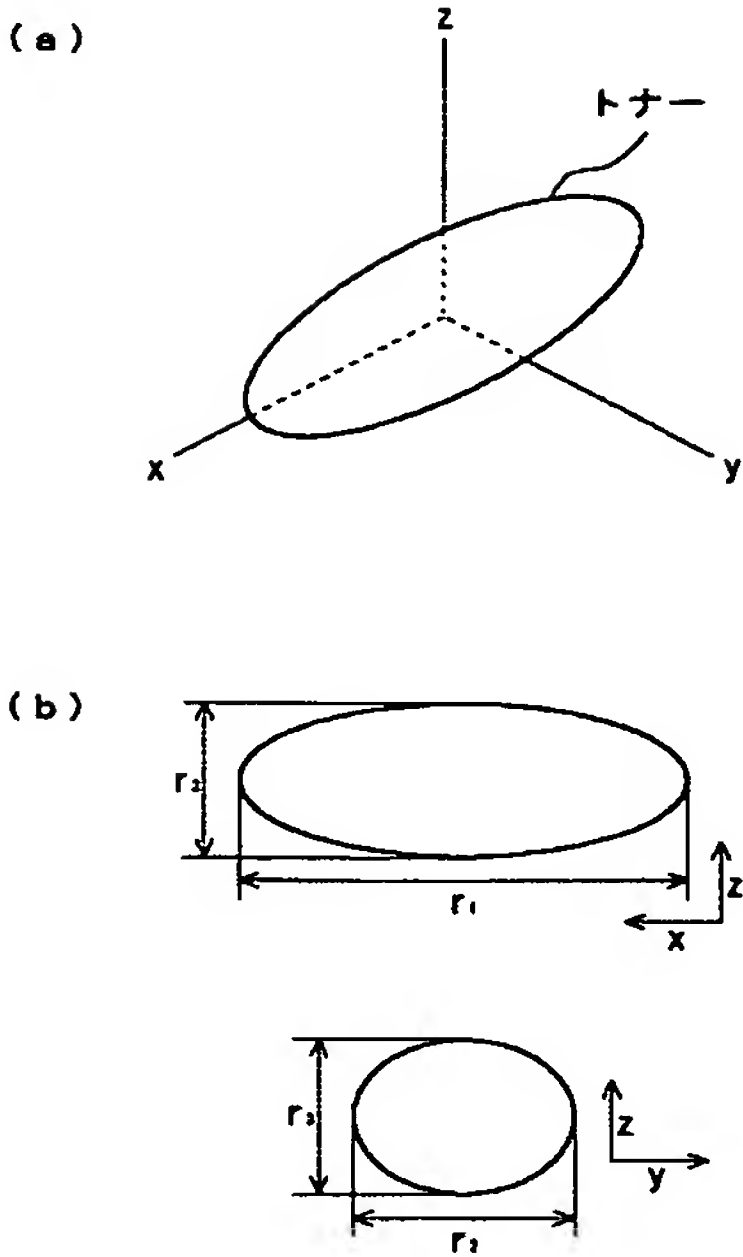


【図 2】

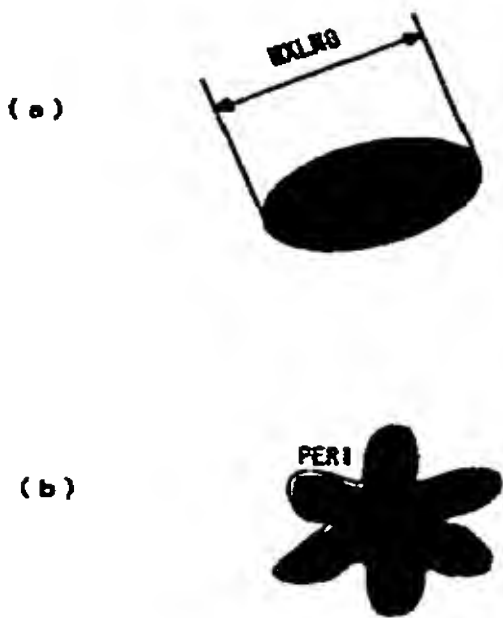




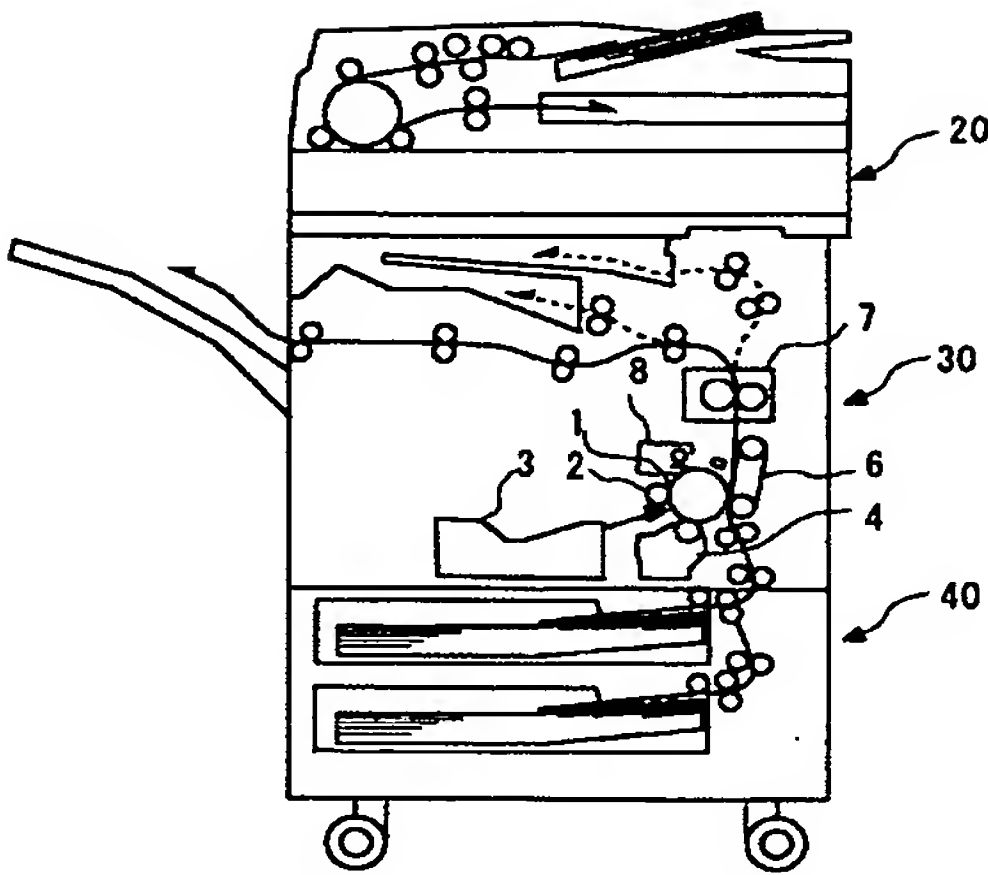
【図 3】



【図 4】



【図 5】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

G 0 3 G	9/08	3 8 4
G 0 3 G	9/08	3 4 4
G 0 3 G	9/08	3 8 1
G 0 3 G	9/08	3 3 1

(72)発明者 新谷 剛史

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72)発明者 村上 栄作

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72)発明者 川隅 正則

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72)発明者 三瓶 敦史

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72)発明者 富田 正実

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

F ターム (参考) 2H005 AA01 AA06 AA08 AA15 AB03 AB06 CA08 CA14 CB07 CB13

DA01 EA05 EA07 EA10

2H134 GA01 GB02 GB05 GB06 GB08 HD04 HD06 HD11 HD19 JA02

JB01 KD06 KD07 KD08 KD13 KD14 KD16 KF03 KF05 KG07

KG08 KH01 KH15